Postverlagsort Würzburg 2

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

BEGRÜNDET VON A. BERLINER UND C. THESING

UNTER BESONDERER MITWIRKUNG VON

ERICH v. HOLST

HERAUSGEGEBEN VON

ERNST LAMLA

BEIRAT:

J. BARTELS • E. BEDERKE • H. BROCKMANN • P. TEN BRUGGENCATE • C. W. CORRENS • H. J. DEUTICKE
H. v. FICKER • R. GRAMMEL • O. HAHN • R. HARDER • M. HARTMANN • W. HEISENBERG • K. HENKE
A. KÜHN • M. v. LAUE • H. MARTIUS • R. W. POHL

ORGAN DER MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN
ORGAN DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER NATURFORSCHER UND ÄRZTE

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

42. JAHRGANG **HEFT 16 (ZWEITES AUGUSTHEFT)** **1955**

INHALT:

Seite

AUFSÄTZE.

Photodissoziation und induzierte Atmung, die Fundamental-Reaktionen der Photosynthese. Von O. WARBURG 449

BERICHTE.

Neuere experimentelle Ergebnisse aus dem Gebiet der Supraleitung. Von W. BUCKEL 451

KURZE ORGINALMITTEILUNGEN.

Bemerkung über die elektrophysikalische Bestimmung der Geschwindigkeiten von Meteoren. Von C. HOFFMEISTER . 458

Vorgänge an der Grenzfläche zweier flüssiger Phasen. Von K. SIGWART und H. NASSENSTEIN 458

Über die Mindestgröße WEISS-HEISENBERGscher Bezirke des Kobalts. Von A. KNAPPWOST 459

Über die Elektronenemission von Kathodenoberflächen nach Glimmentladungen. Von R. RÖHLER 459

Hydrothermale Metamorphose von Tonen. I. Von H. G. F. WINKLER 460

Über C_{17}-Alkyl- und Arylsparteine. Von M. RINK und K. GRABOWSKI 460

Über den Protonenangriff bei der saueren Esterhydrolyse. Von W. KRAUSS und H. GRUND 461

Ionographic Isoelectric Separations. Von H. J. MCDONALD and M. B. WILLIAMSON 461

Verbesserte Lösungsmittelgemische für papierchromatographische Trennungen von Alkaloiden. Von H. THIES und F. W. REUTHER 462

Über die fermentative Oxydation des Brenzkatechins, der Protocatechusäure und der Oxyzimtsäuren. Von K. HERRMANN 462

Polysaccharide Fractions Extracted from Barley by Concentrated Urea Solutions. Von CHR. VAN SUMERE, L. MASSART and A. VAN DER STRAETEN 463

Synthese des immunspezifischen Haptens (der natürlichen Poly-D-glutaminsäure) der Anthrax-subtilis-Bazillengruppe. Von V. BRUCKNER, J. WEIN, M. KAJTÁR und J. KOVÁCS . 463

Einfluß der Antibiotika auf Hefen. Von I. STRUTZ und CL. KUNTZE 464

Untersuchungen über Antibiotika aus höheren Pflanzen. Schweinemastversuche mit den antimikrobischen Wirkstoffen der Kapuzinerkresse. Von O. BOEGER, W. WESTERHOFF und A. G. WINTER 464

Vergleichende Untersuchungen über die Wirkung von Serpasil. Von A. MEYER 464

Zur chromatinfreien Zytoplasmateilung. Von H. LETTRÉ und W. SIEBS 465

Über den Gesamtflavonol- sowie den Rutingehalt verschieden alter Blätter bei Fagopyrumarten. Von E.-D. AHLGRIMM . 465

Eisenaustausch zwischen Proteinen; Modellversuche zur Eisenresorption und -speicherung im Tierkörper. Von H.-J. BIELIG und E. BAYER 466

Influence of the Water Content on the UV-Sensitivity of DNA and its Bearing on Biological UV-Effects. Von R. W. KAPLAN 466

Die Wirkung von Röntgenstrahlen auf den O_2-Verbrauch des Myzels von Allescheria boydii 1699. Von D. MÜCKE und A. MORCZEK 467

Die Bedeutung von Kern und Plasma bei der Abtötung des Drosophila-Eies durch Röntgenstrahlen. Von H. ULRICH . 468

Die Bedeutung der Homogenatviskosität für das Ausmaß der Gewebsatmung in WARBURG-Apparaturen. Von H. SCHMIDT-MATTHIESEN 468

Selbstheilung und Sulfonamidtherapie im Kampf gegen die Bösartige Faulbrut der Honigbiene. Von E. SCHULZ-LANGNER 469

Bemerkungen zum Netzbau von *Zygiella x-notata* (CL.) (Aranea). Von R. BRAUN 470

Über den Erbgang von Verhaltensmerkmalen bei Grillenbastarden. Von S. v. HÖRMANN 470

BESPRECHUNGEN.

G. JAFFÉ, Drei Dialoge über Raum, Zeit und Kausalität. (Ref.: C. F. v. WEIZSÄCKER) 471

G. LUDWIG, Die Grundlagen der Quantenmechanik. (Ref.: R. HAAG) 471

A. N. WINCHELL, The Optical Properties of Organic Compounds. (Ref.: B. FRANCK) 471

W. SCHULTZE, Farbenphotographie und Farbenfilm. (Ref.: SPERLING) 472

K. E. ZIMEN, Angewandte Radioaktivität. (Ref.: K. PHILIPP) . 472

In Kürze erscheint:

Grundlagen der Metallkunde

in anschaulicher Darstellung. Von **Georg Masing,** o. ö. Professor an der Universität Göttingen, Direktor des Instituts für allgemeine Metallkunde Göttingen. Vierte, verbesserte und erweiterte Auflage. Mit 140 Abbildungen. VI, 154 Seiten Gr.-8°. 1955. DM 12.60

Inhaltsübersicht: Überblick über das Gebiet der Metallkunde. — Atomistische Struktur der Metalle und Legierungen. — Aufbaulehre der Legierungen. Systeme ohne Mischkristall- und Verbindungsbildung. — Aufbaulehre der Legierungen. Verbindungsbildung. — Aufbaulehre der Legierungen. Mischkristallbildung. Beschränkte Mischbarkeit in der Schmelze. — Der Vorgang der Kristallisation. — Vorgänge im festen Zustande. Aufbau der Eisen-Kohlenstoff-, der Zink-Kupfer-Legierungen und der Zink-Aluminium-Legierungen als Beispiele. — Thermische Behandlung. — Plastische Verformung. — Eigenspannungen. — Rekristallisation. — Chemisches Verhalten der Metalle nichtmetallischen Angriffsmitteln gegenüber. — Anhang. — Sachverzeichnis.

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

Begründet 1913 von *A. Berliner* und *C. Thesing*. 1934/35 herausgegeben von *H. Matthée*, 1936—1944 herausgegeben von *F. Süffert*, 1945—1949 herausgegeben von *A. Eucken*.

Beilage: „Mitteilungen der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte".

Bildet die Fortsetzung der „Naturwissenschaftlichen Rundschau", begründet 1886 und bis 1912 (Jahrgang 27) herausgegeben von *J. Bernstein, V. Meyer, B. Schwalbe, W. Sklarek* u. a. Braunschweig, F. Vieweg & Sohn.

Organ der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte und Organ der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften (bis 1948 Organ der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft).

Die „Naturwissenschaften" erscheinen zweimal monatlich. Bestellungen nimmt jede Buchhandlung, in den Westzonen auch jedes Postamt entgegen. Preis vierteljährlich 15.— DM, für das einzelne Heft 3.— DM, zuzüglich Postgebühren. Die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte erhalten die Zeitschrift im Abonnement mit einem Nachlaß von 20 %. Für Studierende der Naturwissenschaften ermäßigt sich der Bezugspreis auf vierteljährlich 11.25 DM zuzüglich Zustellgebühren. Lieferung läuft weiter, wenn nicht vier Wochen vor Quartalschluß abbestellt wird. Der Bezugspreis ist im voraus zahlbar.

Nachdruck: Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Sonderdrucke: Den Verfassern von Originalbeiträgen und Kurzen Originalmitteilungen stehen 75 Exemplare kostenfrei zur Verfügung.

Anzeigen werden von der Anzeigenabteilung des Verlages (Berlin W 35, Reichpietschufer 20 [Britischer Sektor], Tel. 24925 1) angenommen. Die Preise wolle man unter Angabe der Größe und des Platzes erfragen.

Springer-Verlag

Berlin · Göttingen · Heidelberg

Redaktionelle Hinweise.

I. Allgemeines.

1. Bei der Einsendung von Manuskripten an „Die Naturwissenschaften" bittet die Redaktion die Herren Autoren, stets im Auge zu behalten, daß die Zeitschrift in erster Linie den Wünschen und Interessen des weiten Kreises ihrer Leser zu dienen hat und daß daher ihnen gegenüber Sonderwünsche der Herren Autoren in bezug auf Inhalt, Form und Umfang ihrer Veröffentlichung zurücktreten müssen, falls die Redaktion dies für erforderlich hält.

2. Vor allem bittet die Redaktion, von der Einsendung von Aufsätzen Abstand zu nehmen, die nur für einen eng begrenzten Leserkreis verständlich und von Interesse sind und die daher in einer Fachzeitschrift ihren richtigen Platz haben. Ausnahmen bilden knapp gefaßte Schilderungen der Ergebnisse eben fertiggestellter Arbeiten; für diese ist die Rubrik „KOM" („Kurze Originalmitteilungen") vorgesehen. Wegen Platzmangels sind allerdings auch hier gewisse Einschränkungen nötig. In bezug auf den Inhalt: Angenommen werden können nur wirklich wichtige Arbeiten (z. B. keine bloßen Analogiearbeiten). In bezug auf den Umfang: Im Durchschnitt kann für eine einzelne KOM nur der Raum einer Spalte (etwa 1000 Silben) zur Verfügung gestellt werden.

3. Die KOM erscheinen „unter ausschließlicher Verantwortung der Autoren". Eine wissenschaftlich-kritische Stellungnahme der Herausgeber zu ihrem Inhalt erfolgt nicht. Die Redaktion prüft lediglich, ob ein genügendes Allgemein-Interesse vorliegt.

4. „Kurze Originalmitteilungen" aus dem englischen und französischen Sprachgebiet können in der Originalsprache veröffentlicht werden.

II. Spezielle Hinweise.

Alle Sendungen und Zeitschriften sind zu richten an:

Redaktion der Naturwissenschaften,

(20b) Göttingen, Jennerstr. 21, Tel.: 4717.

In sämtlichen Fällen erhalten die Autoren eine Bestätigung über das Eintreffen von Manuskripten sowie über deren Annahme oder Ablehnung. In den Aufsätzen sind seltene und nur einem kleinen Leserkreis verständliche Fachausdrücke nach Möglichkeit zu vermeiden oder in einer Fußnote kurz zu erläutern. Literaturzitate sind fortlaufend zu numerieren; die angeführten Arbeiten werden dann in einem Literaturverzeichnis am Schluß der Arbeit zusammengestellt. Bei Erläuterung des Textes durch Figuren ist überflüssiger Aufwand zu vermeiden. Figurenvorlagen für Strichätzungen sind so sorgfältig herzustellen, daß nach ihnen ohne weitere Rückfragen Reinzeichnungen angefertigt werden können. Diese werden zur Zeitersparnis den Autoren im allgemeinen nicht vorgelegt, sondern seitens der Redaktion kontrolliert.

Photographische Abbildungen (Autotypien) können gebracht werden, soweit sachlich erforderlich. In vielen Fällen läßt sich jedoch das Wesentliche durch eine (leichter reproduzierbare) Zeichnung ebensogut zeigen.

Korrekturen.

Die Autoren der Aufsätze, Berichte und Buchbesprechungen erhalten eine Fahnenkorrektur, deren umgehende Erledigung und Rücksendung erbeten wird

Bei den KOM wird zur Beschleunigung des Erscheinens die Korrektur von Text und Abbildungen von der Redaktion besorgt, soweit nicht der Autor bei Einsendung des Manuskriptes ausdrücklich den Wunsch äußert, diese Arbeit selbst vorzunehmen. Bei KOM ohne Figuren soll hierdurch das Erscheinen innerhalb 4 Wochen nach Eingang bei der Redaktion ermöglicht werden.

Besprechungsexemplare.

Es wird gebeten, von der unverlangten Zusendung von Büchern, besonders kleineren Broschüren und Zeitschriften-Heften, abzusehen und zunächst eine Anfrage an die Redaktion zu richten, die dann von sich aus Exemplare anfordern wird. — Für die Rückgabe unverlangter Sendungen kann keine Gewähr übernommen werden.

Lange & Springer, Wissenschaftliche Buchhandlung Berlin W 35

Wir suchen dringend für feste Aufträge:

Biochemische Zeitschrift

Band 2, 14, 27, 38, 39, 145, 146, 154, 157, 165, 175, 178, 180, 184 — 189, 193, 194, 197, 200, 202 — 204, 211, 214, 220, 236, 253, 257, 258, 262, 266 — 269, 271, 303 — 305, 307, 308, Generalregister Band 1 — 30.

Wir suchen ferner von fast allen nicht angegebenen Bänden einzelne Hefte und bitten um Angebote.

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

42. Jahrgang Heft 16 (Zweites Augustheft) 1955

Photodissoziation und induzierte Atmung, die Fundamental-Reaktionen der Photosynthese.

Von OTTO WARBURG, Berlin-Dahlem.

Vor einigen Jahren entdeckten BURK und WARBURG[1]), daß bei Belichtung von Chlorella mit grünem oder rotem Licht 1 Lichtquantum 1 Molekel Sauerstoff entwickelt:

$$XH_4O_2 + 1\,h \cdot \nu = XH_4 + O_2. \qquad (1)$$

Auf die Photodissoziation folgt die Reduktion der Kohlensäure

$$XH_4 + CO_2 = X + 2\,H_2O + C, \qquad (2)$$

weiterhin die Rückreaktion des O_2, die „induzierte Atmung"

$$2/3\,C + 2/3\,O_2 = \tfrac{2}{3}\,CO_2 + 70000\,\text{cal} \qquad (3)$$

und schließlich die Regenerierung der Ausgangssubstanz

$$X + 2\,H_2O = XH_4O_2 - 70000\,\text{cal}. \qquad (4)$$

Die Bilanz dieser 4 Reaktionen ist

$$1/3\,CO_2 + 1\,h \cdot \nu = 1/3\,C + 1/3\,O_2. \qquad (5)$$

Hiernach wirken bei der Reduktion von 1 CO_2-Molekel nur scheinbar mehrere Quanten zusammen. In Wirklichkeit ist an der Reduktion von 1 CO_2-Molekel nur 1 Lichtquantum beteiligt, und nur dadurch, daß ein Teil des im Licht entwickelten Sauerstoffs wieder zurückreagiert, wird ein Zusammenwirken *mehrerer* Quanten bei der Reduktion von 1 CO_2-Molekel vorgetäuscht.

Im allgemeinen überlagern sich Lichtreaktion und Rückreaktion, so daß es besonderer Maßnahmen bedarf, die Teilreaktionen zu trennen und zur Erscheinung zu bringen. Das Wesentliche dabei ist die Verlangsamung der Rückreaktion. Wir können heute die Rückreaktion so verlangsamen, daß ihre Abklingungszeit 20 min beträgt, können dann in wenigen Minuten den dissoziierbaren Sauerstoff durch Licht fast quantitativ entwickeln und können so die „*Sauerstoffkapazität*" der Chlorella bestimmen, die Menge an photodissoziierbarem Sauerstoff, die eine gegebene Menge Chlorella enthält[2]). Es ist dabei eine unerwartet große Sauerstoffkapazität gefunden worden, nämlich etwa 200 mm³ Sauerstoff in 1 cm³ Zellen, das ist die gleiche Menge Sauerstoff, die man aus 1 cm³ Säugetierblut, allerdings auf andere Art, aus Hämoglobin entwickeln kann.

Über die chemische Natur der photodissoziierenden Substanz können wir aussagen, daß sie locker gebundenes Schwermetall enthält, da sie keinen Sauerstoff entwickelt, wenn man das Schwermetall an Phenanthrolin bindet; und ferner, daß die Sauerstoffkapazität dem Chlorophyllgehalt der Chlorella gleich ist (falls der Chlorophyllgehalt nicht 5% übersteigt). Es ist daraus zu schließen, daß die im Licht dissoziierende Substanz eine Chlorophyllverbindung[2]) ist.

Aus der Beziehung zwischen Kapazität und Chlorophyll ergibt sich eine wichtige Beziehung zur Lichtabsorption. Wie wir bei der Photodissoziation des Kohlenoxydhaems die Quantenausbeute 1 fanden[3])

$$FeCO + 1\,h \cdot \nu = Fe + CO,$$

wenn das von dem FeCO, nicht aber das von dem Fe absorbierte Licht in die Berechnung der Ausbeute eingesetzt wurde, so müssen wir auch hier annehmen, daß in der Reaktion

$$XH_4O_2 + 1\,h \cdot \nu = XH_4 + O_2$$

nur das mit dem Sauerstoff verbundene Chlorophyll photochemisch wirksam ist, also nur XH_4O_2 und nicht XH_4.

Tatsächlich findet man mit dieser Annahme, daß die Quantenausbeute für den ganzen Verlauf der Austreibung der Sauerstoffkapazität gleich 1 ist[2]). Die Sauerstoffentwicklung bei der Photosynthese ist damit auf die einfachste aller photochemischen Reaktionen zurückgeführt, auf die Photodissoziation eines Pigments, und der Quantenbedarf 1 bei der Sauerstoffentwicklung ist nunmehr fast selbstverständlich geworden.

Ergebnisse.

Es ist das Hauptergebnis unserer Experimente, daß sie uns lehren, wie die Natur mit 1 Lichtquantum eine Reaktion vollbringt, die das Dreifache der Energie des Quantums benötigt: indem sie dem Quantum die fehlende Energie durch die induzierte Atmung zur Verfügung stellt, die ihrerseits durch die Produkte der Photosynthese gespeist wird. — Die Experimente lehren uns ferner, daß der bleibende Gewinn der Photosynthese — die Bilanz oder die „Ausbeute der Photosynthese" — von dem Bruchteil des Sauerstoffs abhängt, der zurückreagiert: reagiert $^2/_3$ des Sauerstoffs zurück, so ist der Quantenbedarf der Bilanz 3, ein Wert, den wir in den vergangenen Jahren oft in Dahlem gefunden haben. Reagiert $^3/_4$ des Sauerstoffs zurück, so ist der Quantenbedarf 4, unser Mittelwert von 1923. Reagiert $^{11}/_{12}$ zurück, so ist der Quantenbedarf 12, das ist der Mittelwert, der in EMERSONS Laboratorium in den alkalischen Carbonatgemischen noch 1952 gefunden wurde[4]). Reagiert fast der gesamte Sauerstoff zurück, so ist der Quantenbedarf unendlich, ein Fall, dem DANIELS[5]) 1938 in dem Quantenbedarf von 500 nahegekommen ist. Es geht daraus hervor, wie sehr die Bilanz der Photosynthese von geringen Änderungen der zurückreagierenden Sauerstoffmengen beeinflußt wird.

Die Experimente lehren uns ferner, warum CALVIN schon wenige Sekunden nach der Bestrahlung grüner

[1]) BURK, DEAN, u. OTTO WARBURG: Z. Naturforsch. **6b**, 12 (1951).

[2]) WARBURG, O., G. KRIPPAHL, W. SCHRÖDER u. W. BUCHHOLZ: Z. Naturforsch. **9b**, 770 (1954).

[3]) WARBURG, O., u. E. NEGELEIN: Biochem. Z. **200**, 414 (1928); **204**, 495 (1929). — WARBURG, O.: Heavy Metals. Oxford: Clarendon Press 1949.

[4]) EHRMANTRAUT, H., u. E. RABINOWITCH: Arch. of Biochem. **38**, 67 (1952).

[5]) MANNING, STAUFFER, DOUGLAS u. DANIELS: J. Amer. Chem. Soc. **60**, 266 (1938).

Zellen Zwischenprodukte der Atmung findet, und warum diese Zwischenprodukte ^{14}C enthalten, wenn die Zellen $^{14}CO_2$ reduzieren: weil in der induzierten Atmung ^{14}C verbrennt, wenn $^{14}CO_2$ reduziert wird. — Darüber hinaus lehren unsere Experimente, warum die jahrelangen Bemühungen von FRANCK und GAFFRON, das Zusammenwirken einer Vielzahl von Quanten[6]) bei der Reduktion von 1 Molekel Kohlensäure zu erklären, scheitern mußten: weil ein solcher Vielquantenvorgang nicht existiert.

Indessen zögern FRANCK und GAFFRON noch immer, die neuen Tatsachen anzuerkennen. So hat GAFFRON in Heft 12 dieser Zeitschrift nochmals alles zusammengestellt[7]), was nach seiner Meinung gegen unsere Experimente spricht. Insbesondere greift GAFFRON unsere Manometrie an, dieselbe Manometrie, mit der der größere Teil der heutigen Biochemie aufgebaut worden ist und die von FRANCK und GAFFRON niemals beanstandet worden ist, solange EMERSON mit ihr den Quantenbedarf 12 fand, der zu ihren Theorien paßte. Bedenkt man, daß die Sauerstoffkapazität der Chlorella 200 mm³ Sauerstoff pro cm³ Zellen beträgt, daß diese Kapazität durch Licht in einigen Minuten entwickelt werden kann, und daß bei Verdunkelung in 10 bis 20 min $^2/_3$ und mehr der entwickelten Kapazität wieder zurückreagiert, dann weiß ich nicht, worin die Schwierigkeit bestehen sollte, diese langsamen und großen manometrischen Effekte zu beobachten und zu messen[8]).

Natürlich muß man sich an unsere Vorschriften zur Verlangsamung der Rückreaktion halten, da unter den üblichen Bedingungen der Photosyntheseversuche die Rückreaktion so schnell verläuft, daß wegen Überlagerung von Hinreaktion und Rückreaktion die Einzelreaktionen nicht zu beobachten sind. Wäre es anders, so wäre die seit THEODOR V. SAUSSURE wichtigste Entdeckung auf dem Gebiet der Photosynthese nicht erst 1951 gemacht worden.

Hält man sich aber an unsere Vorschriften zur Trennung der beiden Reaktionen und beobachtet dann die von uns beschriebenen Erscheinungen, so kann man durch einen einfachen Versuch GAFFRONs Behauptung widerlegen, daß die manometrischen Effekte von physikalischen Fehlerquellen herrühren. Man setzt zu dem Zweck m/100 Phenanthrolin zu, wodurch das zur Photodissoziation des Sauerstoffs notwendige Schwermetall gebunden wird. Dann verschwinden alle manometrischen Effekte beim Belichten und beim Verdunkeln.

Zum Schluß eine allgemeinere Bemerkung. Während unsere Experimente die physikalische Problematik der Photosynthese in einfachster Weise beseitigen, ist die Alternative auf der Seite von FRANCK und GAFFRON nichts anderes als Ignoramus. Denn das Zusammenwirken von vielen Quanten bei der Reduktion von 1 CO_2-Molekel — noch dazu in einer Reaktion, die mit der Lichtintensität nicht ansteigt, sondern abfällt — ist eine physikalisch unmögliche Konzeption.

Einladung.

Um die unfruchtbaren Diskussionen auf dem Gebiet der Photosynthese, die in den letzten Jahren überhandnehmen, einzudämmen, ist jetzt im Max-Planck-Institut für Zellphysiologie in Berlin-Dahlem ein Laboratorium eingerichtet worden, in dem die wichtigsten Methoden und Experimente des Gebiets demonstriert werden: die Bolometrie; die Absorptionsmessung mit der ULBRICHTschen Kugel; die Manometrie; die Züchtung der Chlorella; die Austreibung der Sauerstoffkapazität der Chlorella mit der Quantenausbeute 1; die durch das Licht induzierte Atmung; die katalytische Wirkung des blaugrünen Lichts; und die Rolle des Vanadiums bei der Reduktion der Kohlensäure. Das Laboratorium ist für jedermann offen, der sich für Photosynthese interessiert.

Unser Strahlungsmesser in diesem Laboratorium ist das LUMMER-KURLBAUMsche Großflächenbolometer, das in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Berlin-Charlottenburg entwickelt worden ist; in demselben Institut, in dem LUMMER und PRINGSHEIM 1899 die Strahlungskurven des schwarzen Körpers entdeckten, aus denen im folgenden Jahr PLANCK das Wirkungsquantum h berechnete; in dem EMIL WARBURG, in den Jahren 1915 bis 1930, die Grundlagen der quantitativen Photochemie geschaffen hat; und in dem OTTO WARBURG, im Jahr 1920, den Energieumsatz bei der Photosynthese zum erstenmal gemessen hat. Die Methode der Strahlungsmessung, die wir demonstrieren, stammt also aus einem sehr guten Hause. Die Großflächenbolometer werden auf unsere Veranlassung zur Zeit in Berlin wieder hergestellt und auch nach den USA. exportiert, wo sie bereits beginnen, die Photosynthese-Forschung zu fördern.

Die Manometrie, die wir demonstrieren, setzt nichts anderes voraus als die Gültigkeit der Gasgesetze und ist so sicher wie diese Gesetze, falls, wie immer wieder vorgeschrieben, die Druckänderungen unabhängig von der Schüttelgeschwindigkeit sind. Wenn unvergleichlich kompliziertere Apparate, wie Massenspektrograph, Infrarot-Recorder oder Paramagneto-Recorder, irgendwelche manometrischen Versuche nicht bestätigen können, so folgt daraus, daß die komplizierten Apparate ungeeignet für die Photosyntheseversuche sind.

Tatsächlich sind die Methoden zur Untersuchung der Energetik der Photosynthese, die wir demonstrieren, bis zur Vollkommenheit entwickelt, und sofern es noch Schwierigkeiten gibt, so sind sie auf biologischem Gebiet. Seit wir im Jahr 1919 Chlorella als Versuchsobjekt eingeführt und gezeigt haben, wie man die einzelligen Grünalgen im Laboratorium in Massenkulturen züchten kann, ist die Geschichte der Photosynthese eine Geschichte der Chlorella geworden, und nichts ist für den Photosyntheseforscher heute wichtiger, als zu lernen, wie man Chlorella züchtet, die das Licht maximal ausnutzt.

Max-Planck-Institut für Zellphysiologie, Berlin-Dahlem.

Eingegangen am 15. Juli 1955.

[6]) FRANCK, J., u. H. GAFFRON: Adv. Enzymol. 1, 190 (1941). "We know now that the high efficiency mentioned is only apparent and that the true efficiency is probably only a third of it, namely 12 quanta per CO_2 molecule reduced."

[7]) GAFFRON, H., u. I. ROSENBERG: Naturwiss. 42, 354 (1955).

[8]) Die manometrische Messung der Photodissoziation der Kohlenoxyd-Eisenverbindungen [siehe Literaturzitat [3])] war wegen der Rückreaktion des Kohlenoxyds eine ähnliche, aber schwierigere Aufgabe, und doch ist die dabei gefundene Quantenausbeute 1 später mit anderen Methoden in jeder Beziehung bestätigt worden. — Und schließlich: Die Quantenausbeute 1 bei der Photooxydation von Chlorophyllösungen, die von WARBURG und NEGELEIN mit derselben Manometrie gefunden wurde, ist mit ihrer Zustimmung von GAFFRON veröffentlicht und meines Wissens *niemals* von GAFFRON bestritten worden [Chem. Ber. 60, 755 (1927), wo GAFFRON schreibt: „Ich habe auf Anregung und unter Hilfe von Herrn OTTO WARBURG gemessen, wieviel Sauerstoff bei derartigen Reaktionen pro cal absorbierter Strahlung übertragen wird"].

Berichte.

Neuere experimentelle Ergebnisse aus dem Gebiet der Supraleitung.

Von WERNER BUCKEL, Göttingen.

Einleitung. Die Entwicklung der Tieftemperaturtechnik, insbesondere der serienmäßige Bau von Heliumverflüssigern in der Vereinigten Staaten, hat auch die Untersuchungen zur Supraleitung stark belebt. Allein in den letzten 5 Jahren sind zu Problemen der S-Leitung weit über 350 Beiträge mit zum Teil überraschenden Ergebnissen veröffentlicht worden. Wenn wir im Rahmen eines kurzen Berichtes wenigstens eine gewisse Übersicht über diese Bemühungen und ihre Erfolge geben wollen, so kann dies nur dadurch gelingen, daß wir den Stoff in einzelne Sachgebiete oder Arbeitsrichtungen einteilen. Den Versuch einer solchen Aufteilung stellt die Gliederung der Arbeit dar:

1. Neue Supraleiter.
2. Änderungen physikalischer Eigenschaften beim Eintritt der Supraleitung.
3. Der Isotopeneffekt.
4. Der Einfluß von allseitigem Druck und Gitterstörungen auf die charakteristischen Supraleiteigenschaften.
5. Der Zwischenzustand.
6. Experimentelle Arbeiten zur Phänomenologischen Theorie der S-Leitung.
7. Theoretische Arbeiten.
8. Anwendungen der S-Leitung und Einzelarbeiten.

Die hier gewählte Gliederung ist natürlich nicht ohne Willkür. Besonders lassen sich manche Überschneidungen nie ganz vermeiden.

Auf die besonders große Zahl der rein theoretischen Abhandlungen (weit über 150) wollen wir innerhalb dieses Berichtes über experimentelle Ergebnisse nicht näher eingehen. Wir möchten aber nicht versäumen, in einem kurzen Abschnitt (§ 8) einige theoretische Vorstellungen und Versuche einer atomistischen Theorie wenigstens zu erwähnen.

Selbst innerhalb der experimentellen Arbeiten kann es nicht das Ziel dieses Aufsatzes sein, eine auch nur einigermaßen erschöpfende Darstellung aller Beiträge zu geben. Wir wollen vielmehr versuchen, einige uns besonders reizvoll erscheinende neuere Ergebnisse etwas eingehender zu beschreiben. Hauptsächlich handelt es sich dabei um die Untersuchungen, die wir in den Punkten 1, 3 und 4 der Tabelle 1 zusammengefaßt haben. Hier hat sich gerade in den letzten Jahren ein weites Feld mit überraschenden Ergebnissen eröffnet. Dafür können wir die Punkte 5 und 6 nur sehr kurz behandeln. Eine genauere Beschreibung dieser Experimente, ihrer Fragestellungen und Ergebnisse, wäre nur an Hand der Phänomenologischen Theorie möglich, was uns hier zu weit führen würde. Außerdem sind diese Probleme von D. SHOENBERG in seiner Monographie über die Supraleitung [*1*] und in dem Buch „Superfluids" von F. LONDON[1]) [*2*] besonders umfassend und übersichtlich dargestellt.

Im Literaturverzeichnis ist keinerlei Vollständigkeit angestrebt worden. Es sollen lediglich für jedes Ergebnis eine oder einige charakteristische Originalarbeiten angeführt werden. Um die Einseitigkeit dieses Berichtes nicht zu groß werden zu lassen, haben wir auch in den nur kurz gestreiften Kapiteln (mit Ausnahme der Theorie) diejenigen Arbeiten zu zitieren versucht, an Hand deren ein Einlesen in speziellere neue Erkenntnisse leicht möglich ist.

§ 1. Neue Supraleiter.

Als Supraleiter (S-Leiter) bezeichnet man bekanntlich Stoffe, deren elektrischer Widerstand beim Abkühlen bei einer bestimmten Temperatur (Übergangs- oder Sprungtemperatur) fast unstetig auf einen unmeßbar kleinen Betrag sinkt. In den letzten Jahren ist bei drei weiteren Elementen S-Leitung festgestellt worden, nämlich beim Osmium, Ruthenium [*3*] und beim Technetium [*4*]. Das Technetium besitzt die erstaunlich hohe Übergangstemperatur von 11,2° K und ist damit das Element mit dem höchsten Sprungpunkt. So sind uns heute insgesamt 22 Elemente als S-Leiter bekannt. Wir geben sie mit ihren Übergangstemperaturen und ihrem Gittertyp in Tabelle 1 wieder.

Tabelle 1. *Supraleitende Elemente mit Übergangstemperatur (°K) und Gittertyp.*

1. Aluminium	1,20	kub.	13. Tantal	4,4	kub.
2. Blei	7,22	kub.	14. Technetium	11,2	
3. Gallium	1,10	orth.	15. Thallium	2,38	hex.
4. Hafnium	0,35	hex.	16. Thorium	1,39	kub.
5. Indium	3,37	tetr.	17. Titan	0,49	hex.
6. Kadmium	0,56	hex.	18. Uran	0,8; 1,3	orth.
7. Lanthan	4,37	hex.	19. Vanadium	5,1	kub.
8. Niob	8	kub.	20. Zink	0,91	hex.
9. Osmium	0,71	hex.	21. Zinn	3,73	tetr.
10. Quecksilber	4,15	rhomb.	22. Zirkon	0,70	hex.
11. Rhenium	1,7—2,4	hex.			
12. Ruthenium	0,47	hex.	23. Wismut	6,0	

Als 23. Element müssen wir hier das Wismut aufführen. Es ist zwar in der normalen rhomb. Form bis 0,05° K herab nicht supraleitend. Durch genügend hohen Druck (> 20000 atü) und durch Kondensation auf eine sehr kalte Unterlage kann es jedoch in einer supraleitenden Modifikation erhalten werden (siehe § 4).

Früher hat man geglaubt, die S-Leiter nach ihrem Verhalten im Magnetfeld in zwei grundsätzlich verschiedene Gruppen einteilen zu müssen. Bei der einen Gruppe, den „weichen" S-Leitern (z. B. Hg, Sn, In, Pb), genügen schon einige hundert Gauß, um die S-Leitung auch bei sehr tiefen Temperaturen zu zerstören. Für die andere Gruppe, die „harten" S-Leiter (z. B. Ta, Ti, Nb, V) dagegen sind diese kritischen Felder 10mal größer gefunden worden. Heute ist diese prinzipielle Unterscheidung nicht mehr gerechtfertigt. Es hat sich gezeigt, daß bei den harten S-Leitern die Unempfindlichkeit gegen das Magnetfeld von Inhomogenitäten und Verspannungen herrührt [*5*] bis [*8*]. Wenn man genügend reine und gut getemperte Proben — sie sind bei der Gruppe der früher als „hart" bezeichneten S-Leiter besonders schwer herzustellen — verwendet, so zeigen sie ähnlich niedrige kritische Felder wie die „weichen" S-Leiter. Auch die Legierungen, die auf Grund ihrer Zusammensetzung für Inhomogenitäten besonders anfällig sind, gehören zur Gruppe der „harten" S-Leiter. Es ist aber auch hier z. B. beim $CoSi_2$ schon gelungen, sehr homogene und spannungsfreie Proben herzustellen. Man erhält dann ebenfalls niedrige Werte des kritischen Feldes und einen nahezu 100%igen MEISSNER-OCHSENFELD-Effekt [*9*].

Zur Frage der supraleitenden Legierungen und Verbindungen ist in jüngster Zeit besonders viel neues und interessantes Tatsachenmaterial erarbeitet worden. Für eine ausführliche Aufzählung der Ergebnisse bis etwa Ende 1950 können wir wieder auf die Monographie von D. SHOENBERG [*1*] verweisen. Wir wollen hier nur eine spezielle und merkwürdige Gruppe von s-leitenden Verbindungen näher betrachten, nämlich diejenigen, bei denen die einzelnen Komponenten im reinen Zustand keine S-Leiter sind.

Lange Zeit waren nur wenige derartige Beispiele bekannt: Das CuS, das Au_2Bi und vier Kohlenstoffverbindungen (MoC, Mo_2C, WC, W_2C). Heute sind über 45 solcher Verbindungen aufgefunden[1]). In Tabelle 2 haben wir sie mit ihren Sprungpunkten (in °K) zusammengestellt. Außerhalb der umrandeten Bereiche sind einige wenige Beispiele von vielen ähnlichen Verbindungen, die bis etwa 1° K keine S-Leitung zeigen, angegeben[2]).

Eine besondere Stellung nimmt hier wieder das Wismut ein, indem es mit einer sehr großen Zahl von

[1]) F. LONDON, ein hervorragender Pionier der Physik tiefer Temperaturen, ist am 30. März 1954 verstorben.

[1]) Auf eine empirische Regel, die für die Entdeckung sehr vieler dieser Beispiele von B. T. MATTHIAS und seinen Mitarbeitern verwendet worden ist, müssen wir noch eingehen.

[2]) Die von R. A. OGG jr. [*20*] und später von J. W. HODGINS [*21*] berichteten Supraleiterscheinungen (Dauerströme) an Lösungen von Alkalimetallen in NH_3 konnten von anderen Autoren nicht bestätigt werden [*22*] bis [*26*].

Tabelle 2. *Supraleitende Verbindungen aus nichtsupraleitenden Komponenten mit ihren Übergangstemperaturen in °K.*

LiBi	2,47	Li_3Bi	$MoSi_{0,7}$	1,34	
NaBi	2,2	Na_3Bi	Mo_3Si	1,3	TiSi
KBi	3,6	K_3Bi	$WSi_{0,7}$	2,8	
KBi_2	3,58		$CoSi_2$	1,4	CoSi
RbBi	4,25		Cu + 75 % Si	1,3	
CsBi	4,75	AgBi	PdTe	2,3	
Au_3Bi	1,8	Cu_3Bi	2 Rh + 4 Te	1,51	
$CaBi_3$	1,7; 2,0	Ca_3Bi	2 Rh + 3,5 Se	6	CuSe
$SrBi_3$	5,6		CuS	1,6	NiS
$BaBi_3$	6,0				
NiBi	4,25	MoBi	Rh_9S_8	5,8	
$NiBi_3$	3,6; 4,1	$CrBi_2$			
PdBi	3,7		MoB	4,4	Mo_2B_5
Pd_3Bi	4,0				
$\alpha PdBi_2$	1,73		Mo_2B	4,74	
PtBi	1,2		W_2B	3,1	
$PtBi_2$	0,155				
RhBi	2,1		MoC	7,7	
$RhBi_2$	2,8		Mo_2C	2,4—3,2	
$RhBi_4$	2,2; 3,4	CuSb	WC	2,5—4,2	
		NiSb	W_2C	2,05—3,5	
PdSb	1,5		Mo_2Ir	8,8	
PtSb	2,1	MoP			
Mo_3P	7		MoN	12,0	
Rh_2P_4	1,22		Mo_2N	5,0	
$MoGe_{0,7}$	1,2		$(Ni_{0,25}Pd_{0,75})As$		
Mo_3Ge	1,43		1,6		
IrGe	4,7		$(Rh_{0,5}Co_{0,5})Si_2$		
Rh_3Ge_2	2,12		2—3		

Literaturangaben: [10] bis [19]. Außerhalb der umrandeten Bereiche sind einige Beispiele von Verbindungen angegeben, die bis etwa 1° K keine S-Leitung zeigen.

Partnern s-leitende Verbindungen eingeht. Darunter befinden sich sogar fast alle Metalle der ersten Gruppe des Periodischen Systems, die allgemein als besonders ausgeprägte Nichtsupraleiter gelten. Diese Zusammenstellung scheint die schon mehrfach ausgesprochene Vermutung zu bestätigen, nach der für die S-Leitung zwar metallische, aber nicht zu ausgesprochen metallische Eigenschaften günstig sind. Wir finden in Tabelle 2 nur Verbindungen eines sehr guten Metalls mit einem Nichtmetall, einem Halbleiter oder doch mit den Elementen As, Sb und Bi, die ebenfalls an der Grenze der Metalle im Periodischen System liegen.

Das Auffinden von Gesetzmäßigkeiten wird trotz des großen Tatsachenmaterials durch die Vielzahl der verschiedenen wirksamen Parameter sehr erschwert. Zunächst wird zweifellos die Kristallstruktur eine wesentliche Rolle spielen. Innerhalb einer isomorphen Legierungsreihe ist die Gitterkonstante von Wichtigkeit. Ihren Einfluß konnte MATTHIAS in dem folgenden schönen Beispiel zeigen [17]. Im $CoSi_2$ kann man das mit dem Co in seiner Elektronenkonfiguration weitgehend ähnliche Rh an Stelle des Co einbauen. Dabei wird zunächst eine Gitterschrumpfung und bei höheren Rh-Gehalten (> etwa 10 % Rh) eine Gitteraufweitung röntgenographisch festgestellt. Völlig gleichlaufend wird dabei die Übergangstemperatur erniedrigt und steigt dann wieder beträchtlich an. Hier dürfte es sich eindeutig um einen Einfluß der Gitterkonstanten, der übrigens im Sinne der Druckexperimente (siehe §4) wirkt, handeln. Auch am NbN ist ein ähnlicher Effekt beobachtet worden [17].

Der Einbau von etwa 30 % NbC in fester Lösung weitet das Gitter auf und verschiebt den Sprungpunkt von 15,6° K (reines NbN) auf etwa 17,8° K[1]. In diesem Falle ist jedoch für eine eindeutige Aussage die Variation auch anderer Größen neben der Gitterkonstanten zu stark.

Schließlich müssen wir noch etwas näher auf die Verhältnisse im Elektronenhaushalt solcher Verbindungen eingehen. An Hand des großen Tatsachenmaterials konnte MATTHIAS eine sehr merkwürdige empirische Regel formulieren [17]. Er betrachtet dazu einfach die Zahl R der Valenzelektronen pro Atom[2]). Variiert man nun bei einer Legierung innerhalb eines Gittertyps den Gehalt einer Komponente, so variiert damit R. Es zeigt sich dann durchweg (bei nicht zu sehr verschiedenen Gittern, z. B. innerhalb der dichtesten Kugelpackungen, darf man sogar den Gittertyp und die Komponenten wechseln), daß die Übergangstemperatur bei $R = 4{,}7 - 5$ ein ausgeprägtes Maximum besitzt. In Tabelle 3 sind einige Beispiele angeführt.

Ein zweites Maximum tritt bei $R = 7$ auf. Diese gegenwärtig noch rein empirische, aber gut bestätigte Regel deutet vielleicht darauf hin, daß tatsächlich, wie auch schon vermutet worden ist [27], [28], neben den wirklich freien Leitungselektronen solche in mehr oder weniger fest gebundenen Zuständen für die S-Leitung entscheidend sind.

Tabelle 3 [16].

Substanz	Übergangstemperatur °K	Valenzelektronen/Atom
Nb	8—8,3	5
PbAs . . .	8,4	4,5—5
PbBi . . .	7,3—8,8	5
MoC	7,6—8,3	5
ZrN	9,3—9,6	4,5
2 Nb + 1 Zr	10,8	4,67
MoN	12—12,5	5,5
V_3Si	17,0	4,75
$Nb(C_{0,3}N_{0,7})$.	17,8	4,85

Die Ergebnisse dieses Paragraphen sind deshalb sehr wichtig, weil sie eine Möglichkeit aufzeigen, den Einfluß verschiedener Parameter auf die charakteristischen Supraleiteigenschaften gesondert systematisch zu untersuchen. Solche Experimente liefern sicher einen günstigen Ansatzpunkt für ein tieferes atomistisches Verständnis der S-Leitung.

§ 2. Änderung physikalischer Eigenschaften beim Eintritt der Supraleitung.

Allgemein bekannt sind die Änderungen im elektrischen, magnetischen und thermischen Verhalten beim Eintritt der S-Leitung (Kurzschluß des OHMschen Widerstandes, MEISSNER-OCHSENFELD-Effekt und Sprung in der spezifischen Wärme). Daneben besteht die Frage, ob und in welcher Weise sich andere physikalische Eigenschaften der S-Leiter unterhalb der Übergangstemperatur ändern.

Das weitaus größte Interesse bringt man hier in neuerer Zeit den Fragen der Wärmeleitung entgegen. Gerade bei den Metallen wird der Wärmetransport jedenfalls bei tiefer Temperatur zum überwiegenden Teil von den freien Leitungselektronen getragen. Unterhalb der Übergangstemperatur gehen mehr und mehr dieser Elektronen in die Supraphase über und sind dort vom Energieaustausch mit dem Gitter und damit von der normalen Wärmeleitung abgekoppelt. Dies führt bei den reinen Metallen zu einer starken Abnahme der Wärmeleitung unterhalb der Übergangstemperatur T_k [29], [30], [31]. Bei genügend tiefer Temperatur beträgt dieser Unterschied im Wärmeleitvermögen zwischen Normal- und S-Leiter oft mehrere Zehnerpotenzen. Im Gebiet sehr tiefer Temperatur wird in einigen Fällen ein T^3-Gesetz, wie es bei reiner Gitterleitung zu erwarten ist, gefunden [30], [32].

Bei Legierungen kann auch ein Anstieg der Wärmeleitung im Suprazustand auftreten [33], [34]. Dieses Verhalten ist qualitativ zu verstehen. Der Elektronenbeitrag ist hier wegen der geringen freien Weglänge klein. Sein Verschwinden wird mehr als kompensiert durch den Wegfall der Streuung von Gitterschwingungen an den freien Elektronen. Der Anstieg der Wärmeleitung wäre demnach einem Anstieg der Gitterleitung bei Abkopplung der freien Elektronen zuzuschreiben. Andererseits muß nach einem Vorschlag von K. MENDELSSOHN [33] auch an das Auftreten eines neuen Wärmeleitmechanismus gedacht werden, der ähnlich wie beim He II auf einem entgegengesetzt gerichteten Strömen der Supra- und Normalphase beruht.

Durch diese Möglichkeit, die freien Metallelektronen mit sinkender Temperatur allmählich aus dem Wärmeleitmechanismus herauszunehmen, gelingt es, quanti-

[1]) Die extrem hohen Sprungpunkte des NbN, wie sie von E. JUSTI angegeben worden sind, werden von ihm und seinen Mitarbeitern geringen Gehalten an Verunreinigungen zugeordnet.

[2]) Sie errechnet sich als arithmetisches Mittel aus der Zahl der Valenzelektronen (Gruppennummer im Periodischen System) der einzelnen Komponenten.

tative Aussagen zu gewinnen über den Einfluß verschiedener Streuprozesse (etwa der obenerwähnten Streuung von Gitterwellen an den freien Elektronen [35]). Im Zwischenzustand (siehe § 5) treten komplizierte Erscheinungen auf. Die Wärmeleitung zeigt ein ausgeprägtes Minimum [36] bis [39]. Möglicherweise sind Streuprozesse an den Phasengrenzen zwischen normal- und supraleitenden Bereichen dafür verantwortlich.

Neben diesen Untersuchungen der Wärmeleitung wird auch weiterhin daran gearbeitet, die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme im s-leitenden Zustand möglichst genau zu bestimmen [40] bis [43]. Wegen ihrer entscheidenden Wichtigkeit für die Thermodynamik der S-Leitung ist sie bereits früher eingehend untersucht worden. — Einige Arbeiten beschäftigen sich mit der Messung der Thermospannung zwischen einem Normal- und einem S-Leiter unterhalb der Übergangstemperatur. Da die hierbei erhaltenen Werte völlig unabhängig von der Art des s-leitenden Materials sind, können sie als „absolute" Thermokräfte der betreffenden Normalleiter definiert werden. — Die relative Änderung der Geschwindigkeit von Schallwellen mit einer Frequenz von $5 \cdot 10^4$ Hz beim Eintritt der S-Leitung beträgt in der Nähe von T_k einige 10^{-6} [46]. — Ebenso ändert sich die optische Absorption am Sprungpunkt höchstens um $2 \cdot 10^{-5}$ [47].

Schließlich sei auf ein originelles Experiment hingewiesen, das von LAZAREV und SUDOVSTOV zur Ermittlung etwaiger Volumänderungen ausgeführt worden ist [48]. Sie verwenden einen spiralförmig aufgerollten, 4 m langen Bimetallstreifen aus dem S-Leiter Zinn und dem Nichtsupraleiter Messing. Diese Anordnung erlaubt eine sehr genaue Beobachtung der Volumausdehnung. Die gemessene relative Volumänderung $\Delta V/V$ beim Eintritt der S-Leitung ist bei T_k gleich Null und erreicht bei 2° K etwa $-9 \cdot 10^{-8}$. Dieser Wert ist aus der Abhängigkeit des kritischen Feldes vom äußeren Druck (siehe § 4) zu erwarten [49]. Ebenso ist eine Änderung des Schermoduls von Sn beim Übergang zur S-Leitung beobachtet worden [123].

Neutronenbeugungsexperimente haben bei V, Pb und Nb keine Änderung am Sprungpunkt ergeben [124]. Dagegen soll nach einer neueren Arbeit die Lebensdauer von Positronen in s-leitendem Blei größer sein als in normalleitendem [125].

§ 3. *Der Isotopeneffekt.*

Die Versuche, einen Einfluß der Kernmasse auf die Supraleiteigenschaften, etwa den Sprungpunkt, nachzuweisen, sind ziemlich alt. Schon K. ONNES [50] (Leiden) hat im Jahr 1922 diese Frage am natürlichen und Uranblei zu erklären versucht. 1941 hat E. JUSTI [51] erneut diese Versuche mit Bleiproben durchgeführt. Beide Male konnte jedoch keinerlei Einfluß festgestellt werden. Erst die moderne Kernphysik gestattet es, in den Atommeilern Isotope mit genügendem Massenunterschied herzustellen. So ist 1950 zum ersten Male fast gleichzeitig von MAXWELL [52] und REYNOLDS, SERIN, WRIGHT und NESBITT [53] für verschiedene Quecksilberisotope eine Verschiedenheit der Übergangstemperatur beobachtet worden. Die Tabelle 4 gibt die ersten Resultate von REYNOLDS und seinen Mitarbeitern wieder. Diese Ergebnisse sind später durch noch genauere Messungen nur wenig verändert worden.

Tabelle 4. *Übergangstemperaturen verschiedener Hg-Isotope.*

Mittleres Atomgewicht	199,7	200,7 (nat. Hg)	202,0	203,4
Übergangstemperatur in °K	4,161	4,150	4,143	4,126

In der Folge ist dann in zahlreichen Untersuchungen, von denen wir nur einige zitieren können [54] bis [57], in den USA. und in England der Isotopeneffekt am Hg und besonders am Zinn herausgearbeitet worden. Beim Zinn liegen die Verhältnisse deshalb günstiger als beim Quecksilber, weil hier eine sehr große Variation der Kernmasse von etwa 113 bis 123 möglich ist[1]). Man erhält dabei eine Verschiebung der Übergangstemperatur von 3,808 bis 3,667° K. Wenn diese Veränderungen von T_k auch relativ gering sind, so liegen sie doch weit oberhalb der Auflösungsgrenze der verwendeten Anordnungen. Diese wird noch gesteigert durch Verwendung von chemisch sehr reinen Metallproben, durch möglichst vorsichtige Behandlung zur Vermeidung von Verspannungen und besonders dadurch, daß stets mehrere Proben gleichzeitig in ein und demselben Kryostaten untersucht werden. Auf diese Weise ist eine sehr genaue Bestimmung der Differenzen von T_k möglich. Meist wird bei diesen Untersuchungen der Eintritt der S-Leitung magnetisch aus der Änderung der Suszeptibilität festgestellt. Diese Methode hat hier den Vorzug, da bei ihr die gesamte Substanzmenge erfaßt wird.

In Fig. 1 geben wir eine Reihe von Ergebnissen verschiedener Autoren an Zinn wieder. Dabei sind von Übergangstemperatur und Massenzahl die dekadischen Logarithmen aufgetragen. Man sieht, wie gut selbst völlig unabhängige Messungen sogar absolut übereinstimmen.

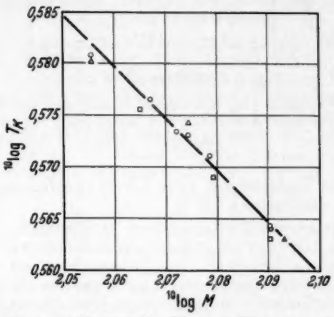


Fig. 1. Der Isotopeneffekt beim Zinn. ○ MAXWELL [57], □ LOCK, PIPPARD und SHOENBERG [55]; △ SERIN, REYNOLDS und LOHMAN [56].

Darüber hinaus zeigt die gestrichelte Gerade, die dem Exponenten $-\frac{1}{2}$ entspricht (doppelter Ordinatenmaßstab), daß die von FRÖHLICH [58] vorhergesagte Beziehung $T_k \sim M^{-\frac{1}{2}}$ vom Experiment überraschend gut bestätigt wird. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse beim Quecksilber [54]. Die gefundenen Exponenten schwanken bei beiden Metallen (Sn und Hg) zwischen 0,46 und 0,505. Auch einige Messungen am Tl haben den Exponenten 0,5 ergeben. Lediglich das Blei scheint nach einigen bisher vorliegenden Untersuchungen [55], [59] einen größeren Exponenten von etwa 0,73 zu ergeben.

Mißt man für verschiedene Isotope eines Elementes das kritische Magnetfeld H_k als Funktion der Temperatur, so können diese Kurven durch geeignete Reduktion der Koordinatenmaßstäbe sehr gut auf eine gemeinsame Kurve gebracht werden. Dazu muß man die Magnetfelder mit dem jeweiligen H_k bei 0° K und die Temperaturen mit den Übergangstemperaturen T_k im Feld 0 dividieren und erhält dann die reduzierten Größen $h = H_k/H_k^0$ und $t = T/T_k$. Außerdem ist der Quotient H_k^0/T_k für alle Isotope konstant. Danach sind innerhalb der Beobachtungsgenauigkeit alle die Größen, in denen nur H_k^0/T_k eingeht, von der Isotopenmasse unabhängig [56], [57].

Abschließend stellen wir nochmal fest, daß der Isotopeneffekt der S-Leitung eine absolut gesicherte Tatsache ist. Sie gehört zu den wichtigsten neuen Ergebnissen über die S-Leitung.

§ 4. *Der Einfluß von allseitigem Druck und Gitterstörungen auf die charakteristischen Supraleiteigenschaften.*

Auch die ersten Experimente über die Wirkung von allseitigem Druck auf die S-Leitung sind in Leiden ausgeführt worden [60]. Neuerdings ist gezeigt worden, daß die Übergangstemperaturen aller reinen s-leitenden Metalle durch allseitigen Druck erniedrigt werden [61], [62], [63]. Bei hohen Drucken treten beachtliche Verschiebungen des Sprungpunktes auf. Fig. 2 zeigt als Beispiel die Ergebnisse am Zinn. Beim Indium ist der Effekt von nahezu gleicher Größe, während er beim Thallium wesentlich geringer ist (T_k bei 17000 atü nur etwa 0,06° K tiefer)[1]).

[1]) Beim Quecksilber bietet auch die Herstellung der Proben, besonders die für eine so genaue Bestimmung der Übergangstemperatur erforderliche Spannungsfreiheit erhebliche Schwierigkeiten.

[1]) Von den russischen Autoren [61] ist für Tl eine (allerdings sehr geringe) *Erhöhung* des Sprungpunktes unter Druck angegeben worden.

Demgegenüber zeigen einige supraleitende Verbindungen des Wismuts, besonders die wismutreichen, eine Erhöhung der Übergangstemperaturen durch Druck [64]. Für diese Erscheinung ist sicher eine Besonderheit des Wismuts verantwortlich. CHESTER und JONES [63] ist es nämlich gelungen, unter sehr hohen Drucken (>20000 atü) auch reines Wismut in eine supraleitende Modifikation zu bringen. Bei diesen Drucken bricht offenbar das normale, sehr lose gepackte Bi-Gitter zusammen, und es

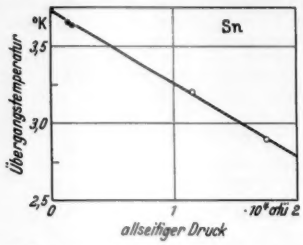


Fig. 2. Der Einfluß von allseitigem Druck auf die Übergangstemperatur von Zinn. ● CHESTER und JONES [63]; ○ KAN, LASAREW und SUDOVSTOV [62].

entsteht ein Zustand mit einer Übergangstemperatur zur S-Leitung von etwa 6° K[1]).

Es besteht noch eine andere Möglichkeit, das normalerweise bis 0,05° K herab nicht s-leitende Bi zum S-Leiter zu machen [65]. Wir haben sie schon in § 1 erwähnt. Man muß dazu das Wismut aus der Dampfphase auf eine sehr kalte Unterlage (z. B. eine Quarzplatte bei Heliumtemperaturen) kondensieren. Dabei erhält man eine Modifikation mit niedrigem elektrischem Widerstand,

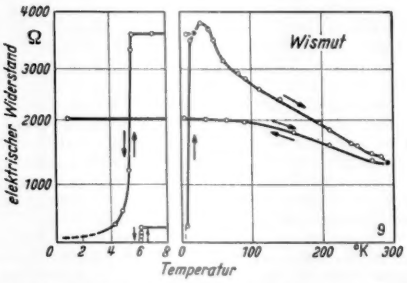


Fig. 3. Widerstandverlauf einer Wismutschicht. Kondensationstemperatur etwa 2° K. Schichtabmessungen: Länge 10 mm, Breite 1 mm, Dicke etwa 400 Å. ⇄ Reversible Änderungen; → irreversible Änderungen.

die auch bei 6° K s-leitend wird. In Fig. 3 haben wir das Verhalten eines solchen Bi-Filmes dargestellt. Der Zustand, in dem das Bi s-leitend werden kann, ist sehr instabil. Schon bei der geringen Erwärmung auf etwa 15° K tritt ein starker irreversibler Widerstandsanstieg auf (Fig. 3, rechter Teil). Nach dieser Umwandlung sind in der Probe nur noch wenige s-leitende Bereiche, die nicht einmal mehr für eine durchgehende Strombahn ausreichen. Nach weiterem Erwärmen auf Zimmertemperatur ist keine Andeutung von S-Leitung mehr festzustellen. Aus Elektronenbeugungsbildern [66], die an einer solchen Bi-Schicht in verschiedenen Stadien der Temperung erhalten werden können (Fig. 4), geht hervor, daß es sich bei der s-leitenden Modifikation um einen flüssigkeitsähnlichen Zustand handelt, der sich bei 15° K in das normale Bi-Gitter umwandelt.

Der an sich merkwürdige Widerstandsanstieg bei einer Umwandlung in die geordnete Phase hängt sicher mit der speziellen Eigenschaft des Wismuts, unter Widerstandsabnahme zu schmelzen, zusammen. Außerdem ist das Bi eines der wenigen Metalle, die beim Schmelzen eine Volumverminderung zeigen. Offenbar liegt hier der Zusammenhang mit den Druckexperimenten von CHESTER und JONES. Sowohl das Aufdampfen als auch der hohe Druck von mindestens 20000 atü schaffen beim Bi eine dichtere Atomanordnung mit niedrigerem Widerstand und damit die nötigen Voraussetzungen für die S-Leitung.

Die Kondensation auf eine sehr kalte Unterlage gestattet, auch bei anderen Metallen extrem stark gestörte Gitter zu erzeugen, und bietet so eine sehr einfache Möglichkeit, an solchen aufgedampften Filmen den Einfluß von Gitterfehlern auf die Supraleiteigenschaften zu studieren[2]). Während alle so untersuchten Metalle (Al, Pb, Hg, In, Sn, Zn) nach der Kondensation bei He-Temperaturen einheitlich einen hohen Restwiderstand zeigen, werden die Übergangstemperaturen ganz verschieden beeinflußt [65], [66]. Der Sprungpunkt des Al z. B. wird auf diese Weise um mehr als das Doppelte von 1,2 auf 2,6° K erhöht. Beim Hg dagegen tritt eine schwache Erniedrigung der Sprungtemperatur von 4,15 auf 3,9° K ein. Dieses Verhalten zeigt eindeutig einen Gang mit der DEBYE-Temperatur des betreffenden Metalls. Die anomalen Eigenschaften verschwinden in jedem Fall beim Erwärmen auf genügend hohe Temperatur.

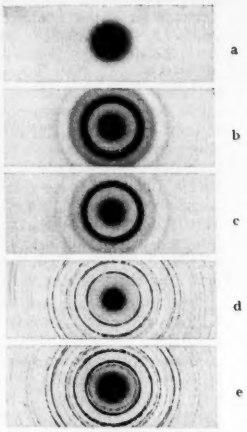


Fig. 4a—e. Elektronenbeugungsbilder einer Wismutschicht. Dicke etwa 70 Å. a Unbedampfter Kollodiumfilm; b Schicht bei 2° K sofort nach der Kondensation; c nach Erwärmen auf 14° K; d nach Erwärmen auf 20° K; e nach Erwärmen auf 300° K.

Das Ga zeigt hierbei, ähnlich wie das Bi, einen besonders großen Einfluß der „abschreckenden Kondensation". Seine Sprungtemperatur wird von 1,07 auf 8,4° K erhöht [65]. Elektronenbeugungsaufnahmen zeigen, daß auch hier ein flüssigkeitsähnlicher, sehr instabiler Zustand unmittelbar nach der Kondensation vorliegt [67].

Aus diesen Ergebnissen am Gallium und am Wismut ist eindeutig zu ersehen, daß für das Zustandekommen der S-Leitung eine periodische Ordnung über mehr als einige Atomabständde sicher nicht notwendig ist.

Durch gleichzeitiges Verdampfen irgendeines gitterfremden Metalls, das die Kristallisation behindert, gelingt es auch, einige andere S-Leiter wie Sn oder Al noch wesentlich gestörter aufwachsen zu lassen [68]. Röntgen- und Elektronenbeugungsbilder [69], [67] solcher Schichten zeigen nur noch wenige ähnlich breite Ringe, wie wir sie von Flüssigkeitsaufnahmen kennen. Auch hier ist dann die Übergangstemperatur besonders stark erhöht (Sn auf 7° K und Al auf etwa 5° K). Das Blei dagegen zeigt auch im extrem gestörten Zustand ebenso wie bei der „abschreckenden Kondensation" des reinen Metalls lediglich eine kleine Erniedrigung von T_k. Durch weitere Untersuchungen muß versucht werden, den Parameter herauszufinden, der für diese Veränderungen der Sprungtemperatur verantwortlich ist.

Daß es sich bei diesen Effekten nicht um Eigenschaften handelt, die speziell mit der dünnen Schicht verknüpft sind, ist durch die Untersuchungen über den Einfluß der plastischen Deformation auf die S-Leitung gezeigt worden. Verformt man etwa Zinn, Indium, Thallium oder auch Quecksilber bei genügend tiefer Temperatur, so daß die entstandenen Gitterstörungen möglichst nicht wieder aufgelöst werden können, so wird die Übergangstemperatur in ganz ähnlicher Weise wie durch die „abschreckende Kondensation" verändert [70], [71]. Erwärmen auf Zimmertemperatur beseitigt auch hier die Störung und stellt die normalen Eigenschaften wieder her. Wie bei den Untersuchungen des § 1 scheint uns auch hier das Wesentliche, daß sich nun eine Möglichkeit bietet,

[1]) Auch BRIDGEMAN hat eine Umwandlung des Wismuts unter sehr hohem Druck beobachtet.

[2]) Auch die schon in § 1 besprochene magnetische Unempfindlichkeit und die wenig definierte Lage der Übergangstemperaturen bei den sog. „harten" S-Leitern sind weitgehend dem Einfluß von Gitterstörungen zuzuschreiben.

willkürlich die charakteristischen Supraleiteigenschaften zu verändern. Dadurch besteht die Hoffnung, die für die S-Leitung notwendigen und hinreichenden Voraussetzungen zu erkennen.

§ 5. *Der Zwischenzustand.*

Zerstört man den supraleitenden Zustand durch überkritische Belastung, so wird die Umwandlung im allgemeinen über einen mehr oder weniger großen Variationsbereich der wirkenden Größe (Magnetfeld oder Strom) stattfinden. Ein solches Übergangs*gebiet*, dessen Breite von den Versuchsbedingungen abhängt, tritt auch bei einer ideal homogenen Probe mit völlig einheitlichem Wert der kritischen Größe auf. Auch der ideale S-Leiter kann in diesem Bereich weder völlig normal- noch völlig supraleitend sein. Man spricht dann vom Zwischenzustand (intermediate state). Im Falle der Kugel im Magnetfeld geht dieser Zwischenzustand bekanntlich vom Außenfeld $H_0 = 2/3\,H_k$, bei dem das Feld am Äquator gerade H_k ist, bis zum Außenfeld $H_0 = H_k$, bei dem dann die völlige Umwandlung erzwungen ist.

Wie muß man sich nun die Struktur eines S-Leiters im Zwischenzustand vorstellen? Liegen etwa makroskopisch große Bereiche von Supra- und Normalleiter nebeneinander vor, oder ist die Aufteilung sehr fein anzunehmen? Bei all diesen Betrachtungen spielt die viel diskutierte Frage, ob der Phasengrenze zwischen Normal- und Supraleiter eine Energie zuzuordnen ist, eine entscheidende Rolle [*72*] bis [*77*]. Sie würde etwa ein zu feines Aufspalten einer Probe im Zwischenzustand verhindern und damit überhaupt erst die völlige Umwandlung beim kritischen Feld verständlich machen [*74*].

Experimentell ist diese Struktur mehrfach mit kleinen Feldindikatoren etwa in einem sehr engen Spalt zwischen zwei Zinnhalbkugeln registriert worden [*78*], [*79*]. Dabei haben sich makroskopische Bereiche ergeben. Nachdem aber in jedem Falle die beobachtete Struktur innerhalb der jeweiligen Probe geometrisch sehr fest gelegen hat, besteht der Verdacht, daß alle diese Registrierungen nur ein Bild der inneren Inhomogenitäten darstellen. Es ist deshalb noch sehr schwierig, diese Ergebnisse als Beweis für die eine oder andere Vorstellung über den Zwischenzustand eines idealen Materials heranzuziehen.

Von B. T. MATTHIAS[1]) ist eine sehr einfache und elegante Methode zur Untersuchung der Feldverteilung an der Oberfläche einer Zinnscheibe im Zwischenzustand verwendet worden. Er hat die Sn-Scheibe dazu mit feinem Niobpulver bestreut. Das Nb bleibt während der ganzen Umwandlung des Zinns s-leitend und bewegt sich wegen seiner diamagnetischen Eigenschaften bei leichten Erschütterungen in die Gebiete kleiner Feldstärke. Auf diese Weise kann man sehr einfach für jeden Zustand eine Karte der Feldverteilung erhalten.

Daß es in jeder Probe Stellen gibt, von denen aus die s-leitenden Bereiche bevorzugt wachsen, hat FABER in sehr schöner Weise gezeigt [*80*], [*81*]. Man kann bei einer sehr homogenen Probe, etwa einem Zinnstab, das angelegte Magnetfeld (Längsfeld) ziemlich weit unter den für die gegebenen Umstände kritischen Wert erniedrigen, ohne daß die Umwandlung zum S-Leiter einsetzt (magnetische Unterkühlung). Schließlich bilden sich, von bestimmten Keimen ausgehend, s-leitende Bereiche, die sich dann mit einer Geschwindigkeit der Phasengrenze von etwa 10 cm/sec über den ganzen Stab ausbreiten. Mit einer beweglichen kleinen Hilfsspule, die es erlaubt, das Magnetfeld in einem bestimmten Gebiet etwas abzuschwächen, gelingt es FABER, seine Proben nach solchen Keimen abzutasten und festzustellen, bei welcher magnetischen Unterkühlung die einzelnen Keime wirksam werden.

Für die Struktur des Zwischenzustandes existiert *eine* sichere Regel. Die Bereiche, wenigstens die makroskopischen, müssen aus Stabilitätsgründen so liegen, daß die Phasengrenzen parallel zum Magnetfeld verlaufen. Diese Regel ist in sehr schöner Weise durch Versuche bestätigt, bei denen supraleitende Zylinder im Längsfeld zugleich mit starken Strömen belastet worden sind [*82*], [*83*].

Unter diesen Bedingungen wird im Übergangsgebiet zur S-Leitung eine „paramagnetische" Feldverstärkung beobachtet [*84*]. Dieser zunächst merkwürdige Effekt hat seine Aufklärung in der dabei entstehenden Struktur des Zwischenzustandes gefunden [*83*]. Die Überlagerung des Längsfeldes mit dem zirkularen Magnetfeld des Stromes führt zu einer schraubenförmigen Anordnung der s-leitenden Bereiche und damit zu einer teilweisen Aufwicklung der Stromfäden. Dadurch entsteht die Feldverstärkung.

Von ANDREW ist das Erscheinen des elektrischen Widerstandes eines Drahtes mit zunehmendem Transversalfeld genau untersucht worden [*85*], [*86*]. Dabei hat sich gezeigt, daß der Zwischenzustand erst bei einem etwas zu hohen Außenfeld ($H_0 = 0{,}58\,H_k$ statt $0{,}5\,H_k$) einsetzt. Auch dieses Ergebnis läßt sich unter der Annahme einer Energie der Phasengrenze verstehen. Man neigt heute dazu, eine solche Energie anzunehmen.

§ 6. *Experimentelle Arbeiten zur Phänomenologischen Theorie der Supraleitung.*

Unter diesem Titel soll die große Anzahl der Arbeiten zusammengefaßt werden, deren Problemstellung in mehr oder weniger engem Zusammenhang mit den Fragen der Phänomenologischen Theorie stehen. Wir müssen uns dabei auf eine sehr kurze, unvollständige Andeutung der Probleme beschränken und verweisen für ein genaues Studium auf die Monographie von SHOENBERG [*1*].

Hauptsächlich handelt es sich hier um die eingehende Untersuchung der sog. Eindringtiefe. Das ist die Dicke derjenigen Oberflächenschicht, innerhalb deren ein unterkritisches Magnetfeld in einem S-Leiter auf ein e-tel absinkt. Diese Eindringtiefe geht in die Theorie als wesentlicher Parameter ein. Deshalb ist die genaue Kenntnis ihrer Größe und besonders ihrer Temperaturabhängigkeit besonders wichtig. Es gibt mehrere experimentelle Möglichkeiten, um solche Aussagen über die Eindringtiefe zu gewinnen. Einmal sind es die Untersuchungen an „dünnen" S-Leitern. Dann haben gerade in neuerer Zeit die Hochfrequenzmessungen einige Ergebnisse zu diesen Problemen geliefert. Schließlich sind auch genaue Bestimmungen der gegenseitigen Induktion zweier Spulen mit supraleitendem Kern geeignet, Veränderungen der Eindringtiefe, die ja zu kleinen Flußänderungen führen, zu beobachten [*87*].

Von einem dünnen S-Leiter spricht man, wenn wenigstens eine Dimension der Probe eine mit der Eindringtiefe vergleichbare Ausdehnung hat. Schon die Grundgleichungen der Phänomenologischen Theorie (siehe § 7) lassen vorhersagen, daß die zur Zerstörung der S-Leitung nötigen Magnetfelder bei solchen dünnen Proben mit abnehmender Dicke immer größer werden. Umgekehrt gelingt es, aus der experimentellen Bestimmung dieser kritischen Felder als Funktion der Dicke und der Temperatur (etwa an dünnen Filmen) Aufschlüsse über die Eindringtiefe zu gewinnen [*88*] bis [*93*].

Bei den Hochfrequenzversuchen wird ein elektrischer Hohlraumresonator aus supraleitendem Material verwendet. Seine Resonanzfrequenz ν wird bei Eintritt der S-Leitung in geringem Maß ($\Delta\nu/\nu \approx 10^{-4}$) dadurch verstimmt, daß das elektromagnetische Feld im s-leitenden Wandmaterial eine etwas andere Tiefe erfaßt als im normalleitenden. Auch aus diesen Beobachtungen ist es möglich, Aussagen über die Eindringtiefe, besonders über ihre Temperaturabhängigkeit, zu machen [*94*], [*95*], [*96*].

Wir wissen heute, daß die Eindringtiefe bei Temperaturen unterhalb etwa $T_k/2$ (T_k = Übergangstemperatur) für viele S-Leiter bei etwa $5 \cdot 10^{-6}$ cm liegt. Bei Annäherung an den Sprungpunkt nimmt die Eindringtiefe jedoch stark zu und geht wahrscheinlich für $T \to T_k$ asymptotisch gegen Unendlich. Auch eine geringe Abhängigkeit vom angelegten Magnetfeld scheint vorhanden zu sein [*97*], [*98*], [*99*].

§ 7. *Theoretische Vorstellungen.*

Bevor wir im § 8 noch einige Anwendungen der S-Leitung besprechen, möchten wir hier im Anschluß an die §§ 5 und 6 versuchen, wenigstens einige theoretische Vorstellungen zur S-Leitung zu erwähnen. Wenn wir auch heute noch keine befriedigende Einsicht in das Zustandekommen der S-Leitung haben, so hat doch F. LONDON die Grundlage für eine ziemlich weitreichende phänomenologische Theorie geschaffen [*100*]. Nach

[1]) SCHAWLOW, A. L., B. T. MATTHIAS, H. W. LEWIS u. G. E. DELVIN: Physic. Rev. **95**, 1345 (1954).

seinem Vorschlag treten an die Stelle des OHMschen Gesetzes, wie es im Normalleiter gilt, für die Beschreibung des Suprazustandes zwei neue Gleichungen, nämlich an Stelle von $j = \sigma \cdot \mathfrak{E}$ die Gleichungen:

$$d(\lambda j)/dt = \mathfrak{E}, \tag{1}$$

$$\mathrm{rot}\,(\lambda j) = -\mathfrak{B} \tag{2}$$

j = elektrische Stromdichte (Amp/m²); $\mathfrak{E}$ = elektrisches Feld (Volt/m); σ = elektrische Leitfähigkeit ($\Omega^{-1} \cdot \mathrm{m}^{-1}$); $\mathfrak{B}$ = magnetische Kraftflußdichte (Volt · sec/m²); λ = charakteristische Konstante der Phänomenologischen Theorie (Volt · sec · m/Amp); [$\sqrt{\lambda/\mu_0}$ = Eindringtiefe, $\mu_0 = 1{,}256 \cdot 10^{-6}$ Volt · sec/Amp · m]. Die erste erfaßt gerade das Phänomen des reibungsfreien Ladungstransports. Die Ladungen gehorchen einer Beschleunigungsgleichung. Die zweite trägt dem MEISSNER-OCHSENFELD-Effekt, als dem magnetischen Verhalten des S-Leiters, Rechnung. Ein einfach zusammenhängender S-Leiter verhält sich makroskopisch wie ein absoluter Diamagnet mit $\mu = 0$. Wenn auch zunächst die zweite der Gleichungen weiter zu reichen scheint, so ist für das Zustandekommen makroskopischer Ströme, etwa der Dauerströme in einem Ring, doch die erste Gleichung zusätzlich notwendig. Es gelingt mit Hilfe der LONDONschen Gleichungen, die von M. v. LAUE [*101*] erweitert und präzisiert worden sind, eine sehr große Zahl von Erscheinungen der S-Leitung zu beschreiben. Wenn es sich auch gezeigt hat, daß manche Verallgemeinerung der Theorie notwendig ist — eine Reihe von solchen Verallgemeinerungen sind vorgeschlagen [*101*] bis [*105*] —, so besteht doch bis heute kein Zweifel, daß diese Theorie die Erscheinung der S-Leitung richtig erfaßt und daß es die Aufgabe einer jeden atomistischen Theorie sein muß, zunächst zu diesen LONDONschen Gleichungen zu gelangen.

Ein allgemeiner Weg dazu ist von LONDON schon 1937 [*100*] angedeutet worden. Der wellenmechanische Ausdruck für die elektrische Stromdichte lautet:

$$j = \sum \frac{he}{im} (\psi\, \mathrm{grad}\, \psi^* - \psi^*\, \mathrm{grad}\, \psi) - \frac{e^2}{m} \psi \psi^* A$$

mit

$$\mathrm{rot}\, A = \mathfrak{B}.$$

Die Summe ist über alle vorhandenen Elektronen zu nehmen. Das zweite Glied trägt dem Einfluß eines Magnetfeldes Rechnung. Soll das betrachtete Volumen ohne Magnetfeld stromlos sein, so müssen die Eigenfunktionen den Klammerausdruck gerade zu Null machen. Im Magnetfeld jedoch sind diese Eigenfunktionen verändert, so daß neben dem zweiten Glied unter der Summe nun auch die Klammer einen von Null verschiedenen Wert annimmt, der den zweiten Ausdruck weitgehend kompensiert. Eine genaue Rechnung liefert nur einen kleinen diamagnetischen Effekt (LANDAUscher Diamagnetismus). Bestände aber irgendein Mechanismus, der auch beim Anlegen eines nicht zu großen Magnetfeldes die beim Feld Null vorhandenen Eigenfunktionen stabilisieren würde, so bliebe in diesem „unterkritischen" Feld der Klammerausdruck Null, und wir bekämen mit dem zweiten Glied schon gerade die zweite LONDONsche Gleichung [*100*]. Die Ursache für eine solche „Starrheit" der Eigenfunktionen muß wohl in irgendeiner Wechselwirkung gesucht werden. Die Aufgabe einer atomistischen Theorie besteht nun darin, aus der ziemlich großen Zahl der denkbaren Wechselwirkungen die einzelne richtige oder die richtige Kombination herauszufinden. Einige solche Möglichkeiten sind bereits mehr oder weniger eingehend diskutiert worden [*106*], [*107*], [*108*]. Ein Vorschlag in dieser Richtung stammt von FRÖHLICH [*109*] bis [*112*]. Nach ihm ist die Wechselwirkung der Elektronen über die Gitterschwingungen entscheidend für das Zustandekommen der S-Leitung. Obwohl auch diese Grundidee noch zu keinem befriedigenden Ergebnis geführt hat [*112*], soll sie hier gesondert erwähnt werden, weil sie eine bemerkenswerte Bestätigung durch das Experiment erhalten hat. Aus seinen Überlegungen erhält FRÖHLICH einen Zusammenhang zwischen der Übergangstemperatur T_k und dem Atomgewicht M in der Form [*58*]:

$$M^{\frac{1}{2}} \cdot T_k = \mathrm{const}.$$

Kurz nach der Veröffentlichung der FRÖHLICHschen Theorie ist dieser Zusammenhang durch Experimente mit verschiedenen Isotopen (siehe § 3) bestätigt worden. Darüber hinaus hat sich sogar ziemlich genau der geforderte Exponent $\frac{1}{2}$ ergeben. Wenn der Einfluß des Atomgewichtes auf die Übergangstemperatur auch klein ist, so zeigt er doch, daß eine Theorie unter allen Umständen die Wechselwirkung mit dem Gitter einbeziehen muß.

§ 8. *Anwendungen der Supraleitung.*

Die Erscheinungen der S-Leitung haben bisher noch keine technische Anwendung gefunden, und es ist für die nächste Zeit eine solche auch nicht zu erwarten. Dagegen sind für Laboratoriumszwecke die Supraleiteigenschaften schon mehrfach mit Erfolg verwendet worden. Wir möchten im Rahmen unseres Berichtes nicht versäumen, diese Anwendungen kurz aufzuzählen.

Fig. 5. Prinzipbild einer periodisch arbeitenden Kühlanordnung für Temperaturen unter 1° K.

Zunächst sind da die supraleitenden Bolometer zu nennen, mit denen man im ultraroten Spektralbereich besonders große Empfindlichkeiten erzielt hat [*113*] bis [*117*]. Das Prinzip ist sehr einfach. Auf der steilen Übergangskurve eines S-Leiters hat man sehr hohe Werte von dR/dT, d.h., geringe Temperaturänderungen durch Einstrahlung bewirken große Widerstandsänderungen. Besonders das NbN, dessen Übergangskurve schon im Temperaturgebiet des flüssigen Wasserstoffs liegt, ist für solche Strahlungsempfänger brauchbar. Im Zwischenzustand können solche Schichten auch als Gleichrichter wirken[1]).

Bei der magnetischen Umwandlung eines S-Leiters zum N-Leiter muß die Umwandlungsenergie zur Zerstörung der Supraphase aufgebracht werden. Wird diese Umwandlung adiabatisch durchgeführt, so tritt bei einer solchen „adiabatischen Magnetisierung" eines S-Leiters wie bei der adiabatischen Entmagnetisierung eines paramagnetischen Salzes eine Abkühlung auf. Man kann diesen Kühleffekt zur Erreichung von Temperaturen unter 1° K bis etwa 0,1° K verwenden [*120*], [*121*]. Der Vorteil dieses Kühlverfahrens liegt darin, daß es wesentlich einfacher ist, eine Probe mit einem Metallstück (Supraleiter) als mit einem paramagnetischen Salz in guten Wärmekontakt zu bringen. Bei vielen Versuchen etwa mit He II kann man den S-Leiter direkt als Meßkammer ausbilden. Von PIPPARD und PULLAN [*119*] ist ein supraleitendes Galvanometer gebaut worden. Der Innenwiderstand dieses Instruments kann auf $10^{-7}\ \Omega$ gehalten werden. Damit wird eine so hohe Spannungsempfindlichkeit erreicht, daß 10^{-12} V nachweisbar werden.

Eine besonders wichtige Anwendung hat die S-Leitung in jüngster Zeit beim Bau einer periodisch arbeitenden Kältemaschine für Temperaturen unter 1° K gefunden [*122*]. Diese Temperaturen erreicht man im allgemeinen durch adiabatische Entmagnetisierung eines paramagnetischen Salzes. Dabei muß das Salz während der Magnetisierung zur Abgabe der entstehenden Wärme an ein Kältebad bei He-Temperaturen gekoppelt sein. Dieser Wärmekontakt muß dann für die Entmagnetisierung gelöst werden, und dafür muß nun bei einer periodisch wirkenden Anordnung das kaltwerdende Salz an die zu kühlende Probe in möglichst gutem Wärmekontakt angekoppelt werden. Dieses Öffnen und Schließen von Wärmekontakten, das auf andere Weise praktisch unmöglich ist, gelingt sehr einfach mit Hilfe zweier S-Leiter. In § 2 haben wir erwähnt, daß die Wärmeleitung im Suprazustand bei genügend tiefen Temperaturen um mehrere Zehnerpotenzen kleiner ist als im Normalzustand. Diese starke Verschiedenheit wird hier ausgenützt. In Fig. 5 ist die Anordnung im Prinzip dargestellt. Die Kühlsubstanz, das paramagnetische Salz, ist mit zwei Bleidrähten einmal mit dem Heliumbad und zum andern

[1]) Auf diese Weise hat man mit Supraleitern schon einwandfreien Radioempfang erhalten [*118*].

mit der zu kühlenden Probe verbunden. Die ganze Anordnung ist auf etwa 1° K vorgekühlt. Die beiden Bleidrähte sind s-leitend und also sehr schlechte Wärmeleiter. Mit den Spulen *1* bzw. *2* kann man sie wahlweise magnetisch in den Normalzustand umwandeln und damit zu guten Wärmeleitern machen. Während der Magnetisierung ist stets *1* normalleitend und *2* s-leitend, so daß auf diese Weise das Salz an das Heliumbad gekoppelt ist, während die Probe isoliert bleibt. In der Kühlperiode (Entmagnetisierung) dagegen ist *1* supra- und *2* normalleitend. In diesem Zustand wird nun die Probe vom Salz gekühlt. HEER, BARNES und DAUNT [*122*] gelingt es, mit ihrer Anordnung eine Probe konstant auf etwa 0,3° K zu halten. Diese Möglichkeit der kontinuierlichen Kühlung ist für die Erreichung noch tieferer Temperaturen mit Hilfe der adiabatischen Entmagnetisierung der Kernmomente als Vorkühlung von großer Wichtigkeit.

Schlußbemerkung. Wir haben versucht, aufzuzeigen, wie sich das Interesse innerhalb der Supraleituntersuchungen heute besonders den Fragen zuwendet, die einen Ansatzpunkt für ein atomistisches Verständnis erhoffen lassen. Es wird dafür nötig sein, ganz allgemein unsere Kenntnisse vom Verhalten der Elektronen im festen Körper, speziell im Metall, zu vertiefen. Gerade diese enge Verknüpfung der reizvollen Supraleitprobleme mit weiten Gebieten der Festkörperphysik scheint uns besonders glücklich. Die daraus entspringende gegenseitige Anregung muß schließlich auch zur Aufklärung der seit 43 Jahren bekannten und trotzdem noch immer geheimnisvollen Erscheinung der Supraleitung führen.

Literatur.

[*1*] SHOENBERG, D.: Superconductivity. Cambridge: University Press 1952. — [*2*] LONDON, F.: Superfluids, Bd. I, Makroskopische Theorie der Supraleitung. New York: John Wiley & Sons 1950. — [*3*] GOODMAN, B. B.: Nature [London] **167**, 111 (1951). — [*4*] DAUNT, J. G., u. J. W. COBBLE: Physic. Rev. **92**, 507 (1953). — [*5*] WEBBER, R. T.: Physic. Rev. **72**, 1241 (1947). — [*6*] WEXLER, A., and W. S. CORAK: Physic. Rev. **85**, 85 (1952).— [*7*] STEELE, M. C., and R. A. HEIN: Physic. Rev. **92**, 243 (1953). — [*8*] PRESTON-THOMAS, H.: Physic. Rev. **88**, 325 (1952). — [*9*] MATTHIAS, B. T., and J. K. HULM: Physic. Rev. **89**, 439 (1953). — [*10*] ALEKSEEVSKIJ, N. E., N. B. BRANDT i T. I. KOSINA: Ž. eksper. teor. Fiz. **21**, 951 (1951). Für die russischen Arbeiten siehe auch den zusammenfassenden Bericht von D. SHOENBERG, Suppl. Nuovo Cimento **10**, Ser. IX, 459 (1953). — [*11*] ALEKSEEVSKIJ, N. E.: Ž. eksper. teor. Fiz. **23**, 484 (1952) u. ALEKSEEVSKIJ, N., i Y. P. GADJDUKOV: Ž. eksper. teor. Fiz. **25**, 383 (1953). — [*12*] REYNOLD, J. M., and C. T. LANE: Physic. Rev. **79**, 405 (1950). — [*13*] MATTHIAS, B. T., and J. K. HULM: Physic. Rev. **87**, 799 (1952). — [*14*] MATTHIAS, B. T.: Physic. Rev. **91**, 413 (1953). — [*15*] MATTHIAS, B. T.: Physic. Rev. **90**, 487 (1953). — [*16*] MATTHIAS, B. T.: Physic. Rev. **92**, 874 (1952). — [*17*] MATTHIAS, B. T., E. CORENZWIT and C. E. MILLER: Physic. Rev. **93**, 1415 (1954); Physic. Rev. **94**, 1069 (1954). — [*18*] HARDY, G.F., and J. K. HULM: Physic. Rev. **89**, 884 (1953). — [*19*] HARDY, G. F., and J. K. HULM: Physic. Rev. **93**, 1004 (1954). — [*20*] OGG jr., R. A.: Physic. Rev. **70**, 93 (1946). — [*21*] HODGINS, J. W.: Physic. Rev. **70**, 568 (1946). — [*22*] MCDONALD, D. K. C., K. MENDELSSOHN and J. A. BIRCH: Physic. Rev. **71**, 563 (1947). — [*23*] GIULOTTO, L., e A. GIGLI: Ric. Sci. Ricostruz. **17**, 62 (1947). — [*24*] TUMANOV, K. A., A. I. SHALNIKOV i J. V. SHARVIN: C. R. Acad. Sci. USSR. **56**, 35 (1947). — [*25*] BIRCH, A. J., and D. K. C. MCDONALD: Trans. Faraday Soc. **43**, 792 (1948). — [*26*] JUSTI, E., u. G. VIEWEG: Naturwiss. **36**, 243 (1949). — [*27*] WELKER, H.: Z. Naturforsch. **3a**, 461 (1948). — [*28*] WELKER, H.: Ann. Physik **5**, 1 (1949). — [*29*] HULM, J. K.: Nature [London] **163**, 368 (1949). — [*30*] OLSEN, J. L., and C. A. RENTON: Philos. Mag. **43**, 946 (1952). — [*31*] MENDELSSOHN, K.: Physica **19**, 775 (1953). — [*32*] MENDELSSOHN, K., and C. A. RENTON: Philos. Mag. **44**, 776 (1953). — [*33*] MENDELSSOHN, K., and J. L. OLSEN: Proc. Physic. Soc. London A **63**, 2 (1950). — [*34*] MENDELSSOHN, K., and J. L. OLSEN: Proc. Physic. Soc. London A **63**, 1182 (1950). — [*35*] HULM, J. K.: Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **204**, 98 (1950). — [*36*] MENDELSSOHN, K., and J. L. OLSEN: Physic. Rev. **80**, 859 (1950). — [*37*] DETWILER, D. D., and H. A. FAIRBANK: Physic. Rev. **88**, 1049 (1952). — [*38*] WEBBER, R. T., and D. A. SPOHR: Physic. Rev. **91**, 414 (1953). — [*39*] HULM, J. K.: Physic. Rev. **90**, 1116 (1953). — [*40*] WORLEY, R. D., M. W. ZEMANSKY and H. A. BOORSE: Physic. Rev. **91**, 1567 (1953). — [*41*] BROWN, A., M. W. ZEMANSKY and A. H. BOORSE: Physic. Rev. **92**, 528 (1953). — [*42*] CLEMENT, J. R., and E. H. QUINNELL: Physic. Rev. **85**, 502 (1952). — [*43*] DOLECEK, R. L.: Physic. Rev. **94**, 540 (1954). — [*44*] CASIMIR, H. B. G., u. A. RADEMAKERS: Commun. K. Onnes Labor. Leiden Nr. 270d; Physica's Grav. **13**, 33 (1947). — [*45*] STEELE, M. C.: Physic. Rev. **81**, 262 (1951). — [*46*] LANDAUER, JOSEPH K.: Physic. Rev. **96**, 296 (1954). — [*47*] SCHERTEL, A.: Noch unveröffentlicht; Universität Erlangen. — [*48*] LASAREV, B. G., i I. A. SUDOVSTOV: Dokl. Akad. Nauk. SSSR. **69**, 345 (1949). — [*49*] KOPPE, H.: Z. Naturforsch. **7a**, 445 (1952). — [*50*] ONNES, H. K., and W. TUYN: Commun. Physic. Labor. Univ. Leiden **1922**, Nr. 160b. — [*51*] JUSTI, E.: Physik. Z. **42**, 325 (1941). — [*52*] MAXWELL, E.: Physic. Rev. **78**, 477 (1950). — [*53*] REYNOLDS, C. A., B. SERIN, W. H. WRIGHT and L. B. NESBITT: Physic. Rev. **78**, 487 (1950). — [*54*] REYNOLDS, C. A., B. SERIN and L. B. NESBITT: Physic. Rev. **84**, 691 (1951). — [*55*] LOCK, J. M., A. B. PIPPARD and D. SHOENBERG: Proc. Cambridge Philos. Soc. **47**, 811 (1951). — [*56*] SERIN, B., C. A. REYNOLDS and C. LOHMAN: Physic. Rev. **86**, 162 (1952). — [*57*] MAXWELL, E.: Physic. Rev. **86**, 235 (1952). — [*58*] FRÖHLICH, H.: Physic. Rev. **79**, 845 (1950). — [*59*] OLSEN, M.: Nature [London] **168**, 245 (1951). — [*60*] SIZOO, G. J., W. J. DE HAAS and H. K. ONNES: Commun. Physic. Labor. Univ. Leiden Nr. 180c. — [*61*] KAN, L. S., A. I. SUDOVSTOV i B. G. LASAREW: Dokl. Akad. Nauk. SSSR. **69**, 173 (1949). — [*62*] KAN, L. S., B. G. LASAREW i A. I. SUDOVSTOV: J. exp. theoret. Physik. USSR. **18**, 825 (1948). — [*63*] CHESTER, P. F., and G. O. JONES: Philos. Mag. **44**, 1281 (1953). — [*64*] ALEKSEEVSKIJ, N. E., i N. B. BRANDT: Ž. eksper. teor. Fiz. **22**, 200 (1952). — [*65*] BUCKEL, W., u. R. HILSCH. Z. Physik **138**, 109 (1954); berichtet Oxford Conf. Low Temperature 119, 1951; bestätigt: N. V. ZAVARITSKIJ, Dokl. Akad. Nauk. SSSR. **86**, 687 (1952). — [*66*] ZAVARITSKIJ, N. V.: Dokl. Akad. Nauk. SSSR. **82**, 229 (1952). — [*67*] BUCKEL, W.: Z. Physik **138**, 136 (1954). — [*68*] HILSCH, R., u. A. SCHERTEL: Physik. Verh. **1**, 104 (1950); **3**, 59 (1952). — [*69*] RÜHL, W.: Z. Physik **138**, 121 (1954). — [*70*] BUCKEL, W., u. R. HILSCH: Z. Physik **132**, 420 (1952). — [*71*] KHOTKEVITCH, V. I., i V. R. GOLIK: J. exp. theoret. Physik USSR. **20**, 427 (1950). — [*72*] GINSBURG, V. L.: J. Physik USSR. **9**, 305 (1945). — [*73*] PIPPARD, A. B.: Proc. Cambridge Philos. Soc. **47**, 617 (1951). — [*74*] MARKUS, P. M.: Physic. Rev. **88**, 373 (1952). — [*75*] GARFUNKEL, M. P.: Physic. Rev. **87**, 108 (1952). — [*76*] LAUE, M. v.: Z. angew. Physik **4**, 458 (1953).— [*77*] STRATTON, R.: Philos. Mag. **44**, 1247 (1953). — [*78*] MESHKOVSKIJ, A.: J. exp. theoret. Physik USSR. **19**, 54 (1949). — [*79*] SHARVIN, Y. i V., i B. M. BALASHOVA: Ž. eksper. teor. Fiz. **23**, 222 (1952). — [*80*] FABER, T. E.: Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **214**, 392 (1952). — [*81*] FABER, T. E.: Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **223**, 174 (1954). — [*82*] MEISSNER, W., F. SCHMEISSNER u. H. MEISSNER: Z. Physik **130**, 529 (1951). — [*83*] MEISSNER, W., F. SCHMEISSNER u. H. MEISSNER: Z. Physik **132**, 529 (1952). — [*84*] STEINER, K.: Z. Naturforsch. **4a**, 271 (1949). — [*85*] ANDREW, E. R.: Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **194**, 80 (1948). — [*86*] ANDREW, E. R.: Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **194**, 98 (1948). — [*87*] LAURMANN, E., and D. S. SHOENBERG: Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **198**, 560 (1949). — [*88*] DÉSIRANT, M., and D. S. SHOENBERG: Proc. Physic. Soc. London **60**, 413 (1948). — [*89*] ANDREW, E. R.: Proc. Physic. Soc. London **62**, 82 (1949).— [*90*] STEELE, M. C.: Physic. Rev. **78**, 791 (1950). — [*91*] LOCK, J. M.: Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **208**, 391 (1951). — [*92*] ZAVARITSKIJ, N. V.: Dokl. Akad. Nauk. SSSR. **78**, 665 (1951). — [*93*] SHARVIN, Y. i V.: Ž. eksper. teor. Fiz. **22**, 367 (1952). — [*94*] PIPPARD, A. B.: Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **203**, 98 (1950). — [*95*] PIPPARD, A. B.: Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **203**, 195 (1950). — [*96*] SIMON, I.: Physic. Rev. **77**, 384 (1950). — [*97*] PIPPARD, A. B.: Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **203**, 210 (1950). — [*98*] SHARVIN, Y. i V.: Ž. eksper. teor. Fiz. **21**, 658 (1951). — [*99*] STEELE, M. C., and M. F. M. OSBORNE: Physic. Rev. **91**, 1281 (1953). — [*100*] LONDON, F.: Une conception nouvelle de la supra-conductibilité. Paris: Hermann & Cie. 1937. — Superfluids, Bd. I siehe [*2*]. — [*101*] LAUE, M. v.: Theorie der Supraleitung, 2. Aufl. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1949. — [*102*] LAUE, M. v.: Ann. Physik **3**, 31 (1948). — [*103*] LAUE, M. v.: Ann. Physik **5**, 197 (1949). — [*104*] KOPPE, H.: Z. Naturforsch. **4a**, 74 (1949). — [*105*] KOPPE, H.: Z. Naturforsch. **6a**, 284 (1951). — [*106*] HEISENBERG, W.: Z. Naturforsch. **2a**, 185 (1947). — [*107*] HEISENBERG, W.: Z. Naturforsch. **3a**, 65 (1949). — [*108*] BARDEEN, J.: Rev. Mod. Physics **23**, 261 (1951). — [*109*] FRÖHLICH, H.: Proc. Physic. Soc. London A **63**, 778 (1950). — [*110*] FRÖHLICH, H.: Nature [London] **168**, 280 (1951). — [*111*] FRÖHLICH, H.: Proc. Physic. Soc. London A **64**, 129 (1951). — [*112*] FRÖHLICH, H.: Physica **19**, 755 (1953). — [*113*] ASCHERMANN, G., E. FRIEDRICH, E. JUSTI u. J. KRAMER: Physik. Z. **42**, 349 (1941). — [*114*] MILTON, R. M.: Chem. Reviews **39**, 419 (1946). — [*115*] FUSON, N.: J. Opt. Soc. Amer. **38**, 845

(1949). — [116] FUSON, N.: J. Appl. Physics 20, 59 (1949). — [117] ANDREWS, D. H., R. D. FOWLER and M. C. WILLIAMS: Physic. Rev. 76, 154 (1949). — [118] ANDREWS, D. H., and C. W. CLARK: Nature [London] 158, 945 (1946). — [119] PIPPARD, A. B., and G. T. PULLAN: Proc. Cambridge Philos. Soc. 48, 188 (1952). — [120] MENDELSSOHN, K., J. G. DAUNT u. R. B. PONTIUS: Actes du VII. Congrès Internat. du Froid. The Hague 1, 455 (1936).— [121] MENDELSSOHN, K.: Nature [London] 169, 366 (1952) u. R. L. DOLECEK: Physic. 96, 25 (1954). — [122] HEER, C. V., C. B. BARNES and J. G. DAUNT: Physic. Rev. 91, 412 (1953). — [123] GRASSMANN, P., u. J. L. OLSEN: Helv. phys. Acta 28, 24 (1955). — [124] WILKINSON, M. K., C. G. SHULL, L. D. ROBERTS and S. BERNSTEIN: Physic. Rev. 97, 889 (1955). — [125] STUMP, R., and H. E. TALLEY: Physic. Rev. 96, 904 (1954).

I. Physikalisches Institut der Universität, Göttingen.

Eingegangen am 2. November 1954.

Kurze Originalmitteilungen.

Für die Kurzen Originalmitteilungen sind ausschließlich die Verfasser verantwortlich.

Bemerkung über die elektrophysikalische Bestimmung der Geschwindigkeiten von Meteoren.

Bisher wurde angenommen, daß die elektrophysikalischen Bestimmungen der Geschwindigkeiten von Meteoren frei von systematischen Fehlern seien. Es ist der Zweck dieser Mitteilung, auf einen möglichen Effekt hinzuweisen, der geeignet ist, auf zu kleine Werte zu führen. Beobachtet wird bei der elektrophysikalischen Methode nicht der Meteorit selbst, sondern die Reflexion der Senderwelle an dem vom Meteoriten erzeugten Zylinder ionisierter Gase. Das Problem ist, ob dieser Zylinder instantan, synchron mit dem Durchzug des Meteoriten, entsteht oder erst voll zur Wirkung kommt, wenn er durch Expansion einen gewissen Durchmesser erreicht hat.

Nimmt man an, daß der reflektierende Zylinder nicht instantan entsteht, dann muß das „Radio-Meteor" gegenüber dem visuellen Meteor eine Verzögerung seiner Bewegung erleiden, weil die Bahn im allgemeinen von Schichten geringerer in solche höherer Luftdichte führt und daher die Expansionsgeschwindigkeit längs der Bahn abnimmt. Die Frage der instantanen Entstehung des reflektierenden Zylinders ist in der Literatur da und dort berührt, jedoch nicht auf die Geschwindigkeiten angewandt worden, weil man den Zylinder schon in statu nascendi für voll wirksam annahm. Angesichts der erheblichen Unsicherheiten, die der Theorie auch nach Angabe der Autoren noch anhaften, scheint eine Nachprüfung dieser Annahme immerhin erwünscht, zumal unlängst von einigen amerikanischen Autoren darauf hingewiesen worden ist, daß für den Strom der δ-Aquariden die elektrophysikalischen Bestimmungen eine um 6% kleinere mittlere Geschwindigkeit ergeben haben als die sehr genauen photographischen Beobachtungen mit rotierendem Sektor.

Es liegt nicht in meiner Absicht, für die früher angenommenen großen Geschwindigkeiten zu plädieren, aber selbst ein Effekt von einigen Prozenten wäre geeignet, einen Teil der parabolischen Geschwindigkeiten nach der hyperbolischen Seite hin zu verschieben. Die Frage der hyperbolischen Bahnen ist also im Prinzip noch völlig offen, und es entbehrt jeder Berechtigung, wenn Herr F. A. PANETH [Geochimica et Cosmochimica Acta 4, 104 (1953)] gegen meine Darstellung dieses Problems im Tabellenwerk Landolt-Börnstein, 8. Aufl., Bd. 3, S. 100—108, polemisiert, indem er die Erwähnung der interstellaren Komponente des Meteorphänomens glaubt kennzeichnen zu müssen „only as an instance of the tenacity with which some scientists cling to their favourite ideas". Ich lege Wert auf die Feststellung, daß die um Mitte 1950 abgeschlossene Darstellung auch noch dem heutigen Stande der Erkenntnis entspricht.

Das Problem der hyperbolischen Geschwindigkeiten ist entscheidend für die Frage nach der kosmischen Herkunft eines Teils der interplanetaren Materie. Das Vorkommen hyperbolischer Bahnen, auch nur in geringer Anzahl, wäre ein Hinweis darauf, daß die Komponente mit quasiparabolischen Bahnen einer interstellaren Wolke entstammt und das Überwiegen dieser Bahnen auf einem schon seit LAPLACE bekannten und später von einer Reihe anderer Autoren behandelten Auswahleffekt beruht. Eine solche Lösung wäre himmelsmechanisch viel einfacher als die Versuche, den Ursprung der in parabelnahen Bahnen laufenden Körper irgendwie auf das Planetensystem zurückzuführen.

Sternwarte Sonneberg der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Sonneberg.

C. HOFFMEISTER.

Eingegangen am 9. Juli 1955.

Vorgänge an der Grenzfläche zweier flüssiger Phasen.

Unstimmigkeiten zwischen Experiment und Theorie des Stoffaustausches bei der flüssig-flüssig-Extraktion veranlaßten uns, die Vorgänge in der Phasengrenzfläche zweier Flüssigkeiten beim Durchtritt einer gelösten Substanz zu untersuchen. Hierzu ließen wir aus einer Kapillare tropfenweise eine Flüssigkeit I in die Flüssigkeit II austreten, eine von ihnen (entweder I oder II) enthielt die gelöste Substanz, deren Übergang untersucht werden sollte. Das stark vergrößerte Bild des Tropfens wurde auf einen Schirm projiziert, die Strömungsvorgänge wurden durch eine Schlierenanordnung sichtbar gemacht. Die wichtigsten Erscheinungen wurden auch gefilmt.

Bei zahlreichen Systemen wurden statt der erwarteten Diffusionsschichten heftige turbulente Strömungsvorgänge in der Grenzfläche und den grenzflächennahen Schichten beobachtet, und zwar handelte es sich um eruptionsartige Einzelprozesse (Fig. 1), deren Häufigkeit bei jedem Tropfen mit der Zeit abnahm. Diese Erscheinungen in der Grenzfläche zweier flüssiger Phasen beim Übergang einer gelösten Substanz wurden schon von LEWIS und PRATT bei Messungen der Grenzflächenspannung nach der Methode des hängenden Tropfens beobachtet[1]). Die Intensität der Erscheinungen hängt bei einem bestimmten System stark von der Art und der Konzentration der gelösten Substanz sowie von der Anwesenheit grenzflächenaktiver Substanzen ab.

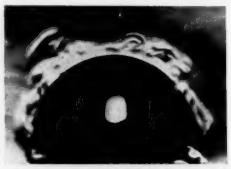


Fig. 1. Übergang von Essigsäure aus einem Tetrachlorkohlenstofftropfen in Wasser.

Sehr aufschlußreich für die Deutung der Erscheinungen ist folgende Beobachtung: Läßt man in einen ausgebildeten Tropfen nach dem Abklingen der „Eruptionen" erneut gelöste Substanz hineindiffundieren, so tritt jedesmal dann, wenn dieser Diffusionsstrom auf die Grenzfläche trifft, eine heftige Eruption mit charakteristischer Strömung auf (Fig. 2). Wenn der Tropfen nicht auf der Mitte der Kapillarenöffnung sitzt, so daß die gelöste Substanz direkt seitlich austreten kann, beobachtet man eine einseitige Strömung in der Grenzfläche, die zu einer schnellen Rotation des Tropfens führt (Fig. 3).

LEWIS und PRATT nehmen an, daß die Erscheinungen durch die Wärme verursacht werden, die beim Übergang der gelösten Substanz aus dem Tropfen in die äußere Flüssigkeitsphase frei wird. Der Einfluß grenzflächenaktiver Substanzen soll darauf hinweisen, daß die beim Übergang freiwerdende Lösungswärme lokale Änderungen der Grenzflächenspannung hervorruft, die das Gleichgewicht des Tropfens stören. Wenn die Deutung von LEWIS und PRATT ausreichend wäre, dürften die Erscheinungen nur beim Stoffübergang in *einer* Richtung auftreten. Wir beobachteten sie jedoch bei vielen Systemen beim Übergang in beiden Richtungen. Wir möchten daher annehmen, daß alle beobachteten Erscheinungen dadurch zustande kommen, daß die Grenzflächenspannung von der Konzentration der gelösten Substanz in der Grenzfläche abhängt. Die beim Stoffübergang auftretenden Konzentrationsunterschiede in der Grenzfläche bewirken lokale Verschiedenheiten der Grenzflächenspannung, die zu den beobachteten Strömungserscheinungen Anlaß geben. Messungen der Grenzflächenspannung zeigten, daß die Erscheinungen nur bei solchen Flüssigkeiten auftreten, deren Grenzflächenspannung durch die gelöste Substanz hinreichend erniedrigt wird. Über Einzel-

heiten der Versuche und weitere Ergebnisse wird an anderer Stelle ausführlich berichtet werden.

Abschließend sei noch ein Effekt mitgeteilt, der bei diesen Untersuchungen beobachtet wurde: Um einen Benzoltropfen, der an einer Kapillare hing, wurde durch Eintauchen in Wasser eine dünne Wasserhaut erzeugt und anschließend die Kapillare

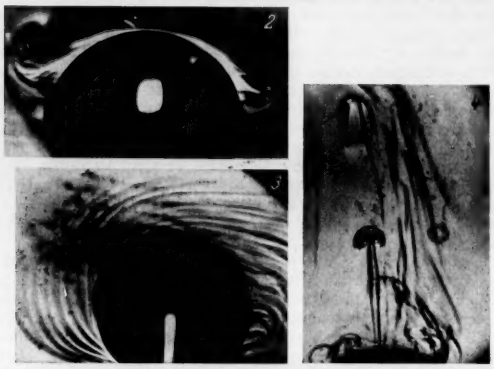


Fig. 2—4. Fig. 2. Übergang von Propionsäure aus einem Benzoltropfen in Wasser. Strömungserscheinung, wenn der Diffusionsstrom die Grenzfläche Benzol—Wasser erreicht. Fig. 3. Rotation des Benzoltropfens bei seitlicher Zuführung der Propionsäure. Fig. 4. Wirbelringe beim Platzen einer Wasserhaut um einen Benzoltropfen in Benzol. Durch geringe Zusätze mit abweichendem Brechungsindex wurden die Wirbelringe sichtbar gemacht.

mit dem Tropfen in Benzol eingetaucht. Ließ man nun durch die Kapillare Benzol nachströmen, so wuchs der Benzoltropfen so lange, bis die Wasserhaut platzte und ein Wirbelring von Benzol in das äußere Benzol herausgeschleudert wurde (Fig. 4). Die Wasserhaut schloß sich wieder, und das Spiel begann von neuem. Dies ließ sich beliebig lange fortsetzen. Dieselbe Erscheinung trat auch bei vielen anderen Flüssigkeiten auf.

Gruppe Verfahrenstechnik der Farbenfabriken Bayer A.G., Leverkusen.

K. SIGWART und H. NASSENSTEIN.

Eingegangen am 4. Juni 1955.

[1]) LEWIS, J. B., u. H. R. C. PRATT: Nature [London] **171**, 1155 (1953).

Über die Mindestgröße WEISS-HEISENBERGscher Bezirke des Kobalts.

Bei der Ausscheidung von Kobalt aus abgeschreckten übersättigten Cu-Co-Mischkristallen treten im Gegensatz zu der Ausscheidung aus Cu-Fe-Mischkristallen keine antiferromagnetischen Zwischenphasen[1]) auf. Die Größe der sich ausscheidenden Cumuli (praktisch reines Co) durchläuft daher während der Ausscheidung das interessante Gebiet zwischen Paramagnetismus und Ferromagnetismus. Die mittels der Felddifferenzenmethode[2]) gewonnenen Suszeptibilitäten für eine Legierung mit 0,715 Gew.-% Co steigen während der Ausscheidung mehr als zwei Zehnerpotenzen über die des homogenen Mischkristalls an, um dann wegen der vermehrten Bildung ferromagnetischer, von BLOCH-Wänden durchzogener Bereiche über ein Maximum zu laufen (Fig. 1). Der Anteil der ferromagnetischen Bereiche mit BLOCH-Wänden wurde gesondert bestimmt. Die hohen Suszeptibilitäten sind spontan magnetisierten WEISS-HEISENBERGschen Bezirken zuzuordnen, in denen noch keine Wandverschiebungsprozesse ablaufen. Diese stark paramagnetisch erscheinenden Cumuli sind in einem Magnetfeld dem BOLTZMANNschen e-Satz unterworfen[3]) und müssen daher der LANGEVINschen Theorie genügen. Da sich im $\chi - 1/(H_{max} + H_2)$-Diagramm der Felddifferenzenmethode noch bei H_{max}-Werten von 27000 Oe strenge Geraden ergeben, ist für die Magnetisierung I noch der Anfangsbereich der LANGEVIN-Funktion

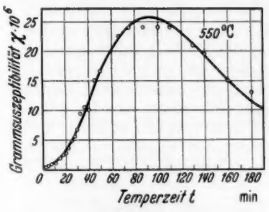


Fig. 1. 550°C-Abschreckisotherme der Grammsuszeptibilität bei der Ausscheidung eines übersättigten Cu-Co-Mischkristalls mit 0,715 Gew-.% Co.

$$I = I_\infty \left[\mathfrak{Ctg}\,(\mu H/k\,T) - (k\,T/\mu H)\right]$$

(I_∞ Sättigungsmagnetisierung; μ magnetisches Moment eines Teilchens; H magnetische Feldstärke; k BOLTZMANN-Konstante; T absolute Temperatur)

verwendbar, aus dem nach Reihenentwicklung für die Volumsuszeptibilität $\varkappa_{Co}$ des von nichtferromagnetischen Kobalt-Cumuli eingenommenen Probenquerschnitts folgt:

$$\varkappa_{Co} = I_\infty \mu/(3\,k\,T)\,.$$

Das magnetische Moment μ der spontan magnetisierten Bereiche ohne BLOCH-Wände setzen wir gleich dem Produkt aus der Sättigungsmagnetisierung des Kobalts I_∞ und dem Volumen V dieser Bereiche, so daß letzteres zu ermitteln ist. Auf dem abfallenden Ast der Kurve in Fig. 1 erhält man nahezu konstante Werte von $V = 3{,}82 \cdot 10^{-21}\,cm^3$ bis $V = 4{,}27 \cdot 10^{-21}\,cm^3$. Das entspricht der Kantenlänge eines Würfels von im Mittel 16,0 Å.

Da die nicht spontan magnetisierten ungekoppelten magnetischen Momente nach Fig. 1 zur Suszeptibilität nur wenig beitragen, dürfte dieses so ermittelte Volumen das Mindestvolumen für spontan magnetisierte WEISS-HEISENBERGsche Bezirke des Kobalts sein.

Eine ausführliche Darstellung folgt in der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Tübingen, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

ADOLF KNAPPWOST.

Eingegangen am 1. Juli 1955.

[1]) KNAPPWOST, A.: Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **58**, 65 (1954). — Z. Metallkunde **45**, 137 (1954).

[2]) KNAPPWOST, A.: Z. physik. Chem., Abt. A **188**, 246 (1941). — Z. Metallkunde **45**, 137 (1954).

[3]) NÉEL, L.: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **228**, 664 (1949).

Über die Elektronenemission von Kathodenoberflächen nach Glimmentladungen.

Die Exoelektronenemission von Metalloberflächen nach mechanischer Bearbeitung oder Bestrahlung[1]) wird auf die Bildung von Oxydschichten nach der Bearbeitung zurückgeführt[2]). Durch Untersuchung der Zündverzüge ergab sich außerdem, daß die nach Glimmentladungen in der Regel auftretende Exoelektronenemission der Kathode nicht nur durch O_2, sondern allgemein durch die Anwesenheit unedler Gase im Entladungsraum hervorgerufen wird. Die Emission tritt nämlich nicht ein in Entladungsrohren, deren Elektroden vor der eigentlichen Füllung durch eine starke Glimmentladung in reinem Edelgas gereinigt sind und deren Füllung aus spektral-reinem Edelgas (Neon, Argon, 10 bis 20 Torr) mit einem Zusatz von etwa 10^{-3} Torr Quecksilberdampf zur Löschung der metastabilen Edelgasatome besteht[3]). Dagegen zeigen diese Rohre eine starke Exoelektronenemission, wenn ihrer Füllung z. B. etwa 0,1% O_2 oder N_2 zugesetzt wird.

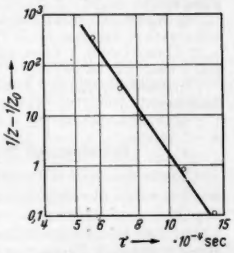


Fig. 1. Zündverzug in Abhängigkeit von der Totzeit. Elektroden: Eisen, Durchmesser 10 mm, Abstand 3 mm. Füllung: 10 Torr Neon + 10^{-3} Torr Quecksilber.

Es wurde jetzt untersucht, ob in solchen Entladungsrohren, die keine Exoelektronenemission zeigen, andere Nachwirkungen einer Entladung auf den Zündverzug festzustellen sind. Dazu wurden die Rohre in einer elektronischen Schaltung betrieben, die die Spannung an den Elektroden nach einer Zündung durch einen Rechteckimpuls für eine veränderliche Zeit τ (Totzeit) bis unter die Löschspannung herabsetzte. Es wurde dann der mittlere Zündverzug in Abhängigkeit von der Totzeit gemessen. Dabei zeigte sich, daß bei Totzeiten, die größer als 10^{-3} sec sind, der Zündverzug nicht von der vorhergehenden Entladung abhängt. Bei Totzeiten unterhalb von 10^{-3} sec erhält man dagegen eine starke Abnahme des Zündverzuges mit einer weiteren Verkleinerung von τ. In Fig. 1 ist eine typische Messung wiedergegeben. Es ist Z der

mittlere Zündverzug, Z_0 der mittlere Zündverzug, der bei großen Totzeiten erhalten wird und nur von der äußeren Bestrahlung abhängt. $1/Z - 1/Z_0$ ist in Abhängigkeit von τ in doppelt logarithmischem Maßstab aufgetragen. Da in dieser Darstellung die Meßpunkte auf einer Geraden liegen, ergibt sich für die Intensität des von der Entladung erzeugten Nachstromes ein Zeitgesetz:

$$1/Z - 1/Z_0 = (t_0/\tau)^\alpha.$$

t_0 ist eine feste Zeit von der Größenordnung 10^{-3} sec. Für α wurden Werte von 8 bis 15 erhalten. Die Werte von α hängen von der Art des Metalls ab und sind auch bei gleichem Metall von Fall zu Fall etwas verschieden. Von der Überspannung an den Elektroden hängt α nicht ab. Eine Veränderung des Quecksilbergehaltes der Füllung bleibt ohne Einfluß auf den Nachstrom, so daß eine Erzeugung der Nachentladungen durch metastabile Edelgasatome ausgeschlossen werden kann. Die Ionenlaufzeit in den Entladungsrohren war zwei Größenordnungen kleiner als t_0, so daß Ionenstoß als Ursache einer Elektronenauslösung an der Kathode ebenfalls nicht in Betracht kommt. Es muß daher geschlossen werden, daß man es hier mit einer durch die Entladung angeregten Elektronenemission der Kathode zu tun hat, die von der normalen, mit $1/t$ abklingenden Exoelektronenemission zu unterscheiden ist.

Entladungsstrecken, auf deren Elektroden eine dünne Halogenidschicht erzeugt ist, verhalten sich sowohl gegenüber dem eben geschilderten Verhalten von reinen Metalloberflächen als auch untereinander verschieden. Elektroden aus Kupfer, Eisen, Nickel, Zinn, Kadmium zeigen, wenn ihre Oberfläche halogeniert ist, nach 10^{-4} sec keinen Nachstrom mehr. Das ändert sich auch nicht, wenn der Füllung unedle Bestandteile (Halogen, O_2, Luft) zugesetzt werden. Dagegen zeigen Elektroden aus Silber oder Quecksilber mit einer Halogenidoberfläche nach einer Entladung einen starken Nachstrom, der über mehrere Sekunden zu verfolgen ist.

Ich danke Herrn Professor Dr. E. Bagge dafür, daß er mir die Möglichkeit gab, die Arbeit in seiner Abteilung des Physikalischen Staatsinstituts Hamburg durchzuführen.

Hamburg-Harburg, Winsener Straße 51.

Rainer Röhler.

Eingegangen am 23. Mai 1955.

[1]) Paetow, H.: Z. Physik **111**, 770 (1938/39). — Kramer, J.: Z. Physik **125**, 739 (1949); **128**, 538 (1950); **129**, 34 (1951); **133**, 629 (1952).

[2]) Haxel, O., F. G. Houtermans u. K. Seeger: Z. Physik **130**, 109 (1951). — Seeger, K.: Z. Physik **135**, 152 (1953). — Roubinek, F., u. R. Seidl: Czech. J. Phys. **2**, 84 (1953). — Lohff, J., u. H. Raether: Naturwiss. **42**, 66 (1955).

[3]) Röhler, R., u. J. Christiansen: Wird demnächst veröffentlicht.

Hydrothermale Metamorphose von Tonen. I.

Hydrothermale Umwandlungen von natürlichen Gesteinen[1]) wurden in einer Apparatur nach Roy und Osborn[2]) bei Drucken von 2000 Atm (entsprechend einer Erdtiefe von 6 bis 7 km) und Temperaturen bis 750° C durchgeführt. Durch Herstellung von Proben in der von Tuttle[3]) vorgeschlagenen Art wird weitgehend ein fluider Abtransport aus der Probe vermieden, so daß die Umsetzungen isochemisch sind.

Ein *kalkreicher dolomitischer Ton* aus dem verlandeten Flußgebiet des diluvialen Neckars bei Heppenheim a. d. Bergstraße wurde in einer Hydrothermalapparatur 14 Tage lang z. B. einer Temperatur von 540° C bei 2000 Atm ausgesetzt. Aus den Mineralen des Tons (etwa 37% Quarz, 27% Calcit, 8% Dolomit, 18% Illit, 5% Kaolinit und 5% Alkalifeldspat) sind gebildet worden etwa 25% klein-körniger *Diopsid*, 30% strahliger *Wollastonit*, 30% *anorthitreicher Plagioklas* (wahrscheinlich Bytownit), sehr wenig Titanit und möglicherweise (nicht mehr als 5%) Vesuvian; die Menge des Orthoklases ist ebenfalls ein wenig, auf etwa 10% vergrößert worden. Außerdem wurde eine geringe Menge einer noch nicht identifizierten Kristallart neu gebildet.

Die gefundene Mineralkombination Diopsid + Wollastonit ist charakteristisch für die Hornfelsklasse 10 nach V. M. Goldschmidt, was mit den petrographischen Beobachtungen insofern übereinstimmt, als im *A-C-F*-Diagramm der darstellende Punkt des der künstlichen Metamorphose unterworfenen kalkreichen dolomitischen Tons im Feld der Hornfelsklasse 10 liegt. Aber der Granat Grossular bzw. Mischkristalle mit Andradit, welche ebenfalls charakteristisch für die Hornfelsklasse 10 sind, treten bei unseren Experimenten nicht auf. Sie weisen also darauf hin, daß unter den gewählten Druck- und Temperaturbedingungen sich Grossular nicht bilden kann, wenn ein Überangebot an H_2O vorhanden ist, was auch für den Granat Pyrop gezeigt worden ist[4]). Interessant ist ferner, daß anorthitreicher Plagioklas sich ebenfalls gebildet hat. Dieser ist zusammen mit Diopsid und Grossular charakteristisch für die Hornfelsklasse 8. Man muß nun aus den Versuchen schließen, daß beim Vorhandensein eines Überschusses an H_2O, bei dem sich kein Grossular bilden kann, die Felder der Hornfelsklasse 8 bis 10 sich zu einem einzigen Feld vereinigen, welches durch die Mineralkombination Wollastonit + Diopsid + Anorthit charakterisiert wird. — Die Bildung des Kalksilikathornfelses findet auch bei Temperaturen unterhalb 540° statt. Wollastonit, Diopsid und anorthitreicher Plagioklas sind nach 14tägiger Versuchsdauer auch bei 480° entstanden. Weitere Versuche werden Aussagen über die niedrigsten Bildungstemperaturen für jene petrogenetisch charakteristischen Mineralarten unter der experimentell vorliegenden Voraussetzung erbringen, daß das CO_2 entweichen kann (denn es löst sich natürlich in H_2O).

Als weiterer Ton wurde ein *kalkfreier illitreicher* Ton, ebenfalls von der Lokalität Heppenheim a. d. Bergstraße, in gleicher Weise der künstlichen Metamorphose bei 2000 Atm und 735° C und bei ungefähr 600° C unterworfen. Der Ton besteht aus Illit (etwa 50%), Quarz (etwa 25%), Kaolinit (etwa 15%), Spuren von Calcit (etwa 2%), Dolomit (etwa 2%), Feldspat, Goethit und Pyrit. Der Chemismus dieses Tons ist derart, daß im *A-C-F*-Diagramm der darstellende Punkt im Feld der Hornfelsklasse 2 nahe der Cordierit-Ecke liegt. Nach nur sechstägiger Versuchsdauer bei etwa 600° C waren die Kristallarten Illit, Kaolinit, Calcit und Dolomit verschwunden, während eine kräftige Neubildung von braunem *Biotit*, ferner eine mäßige Menge von *Cordierit* (pseudohexagonale Durchdringungsdrillinge) und eine erhebliche Verstärkung des *Quarz*gehaltes festgestellt wurden. Bei der höheren Temperatur von 735° C ist weit überwiegend Cordierit gebildet worden; sehr viel Quarz ist verbraucht worden, so daß nach der Metamorphose nur noch schätzungsweise 10% Quarz vorhanden sind. Daneben ist außerdem eine gewisse Menge an Biotit vorhanden, aber sie ist wesentlich geringer als bei etwa 600° C. Das Mengenverhältnis jener Minerale ist also stark von der Temperatur der Metamorphose abhängig!

Die Mineralkombination Cordierit + Biotit + Quarz (± Feldspäte) ist charakteristisch für gewisse Hornfelse und auch für regionalmetamorphe Gesteine der Amphibolit- und Epidot-Amphibolit-Facies, wenn die K_2O-Komponente relativ gering vertreten ist; im untersuchten Ton sind nach Abzug von H_2O^+ 3% K_2O vorhanden. Die durch die Versuche demonstrierte Bildung von Cordierit unter Verbrauch von Biotit und Quarz und auch der umgekehrte Vorgang sind häufig in der Natur beobachtet worden. Erwähnt sei noch, daß die bisweilen geäußerte Vorstellung, Cordierit könne bei Gegenwart von H_2O nicht gebildet werden, falsch ist; dies ist bereits durch die ebenfalls hydrothermalen Versuche von Yoder[4]) und Roy[5]) gezeigt worden.

Wenn ein *Schamotte-Ton*, der sehr viel Kaolinit, mäßig Illit und sehr wenig Quarz und Feldspat enthält, in gleicher Weise behandelt wird, dann entsteht bei gleicher Versuchsdauer mit zunehmender Temperatur eine zunehmende Menge an Mullit, aber daneben bildet sich auch Biotit und bei höheren Temperaturen um und oberhalb 600° auch Cordierit, und zwar wiederum derart, daß Cordierit auf Kosten von Biotit entsteht. Versuche zwecks genauerer Festlegung des Bereiches der Bildungstemperaturen laufen noch.

Mineralogisches Institut der Universität, Marburg.

Helmut G. F. Winkler.

Eingegangen am 15. Juli 1955.

[1]) Winkler, H. G. F.: Naturwiss. **41**, 574 (1954).

[2]) Roy, R., u. E. F. Osborn: Econ. Geol. **47**, 717 (1952).

[3]) Tuttle, O. F.: Amer. J. Sci. **246**, 628 (1948).

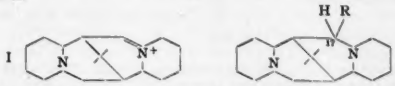
[4]) Yoder, H. S.: Amer. J. Sci., Bowen-Vol., 569 (1952).

[5]) Roy, D. M., u. R. Roy: Amer. Mineralogist **40**, 147 (1955).

Über C_{17}-Alkyl- und Arylsparteine.

Die Darstellung der an C_{17} substituierten Sparteine erfolgte sowohl durch Umsetzung der quartären Ammoniumsalze I als auch der Pseudocarbinolbase C_{17}-Hydroxylspartein II mit Alkyl- bzw. Arylmagnesiumverbindungen. Erhalten wurden: 17-Methylspartein III, Öl, $[\alpha]_D = -69{,}0°$ in Chloroform. Diperchlorat Schmp. 263° u. Z. — 17-Äthylspartein IV, Öl $[\alpha]_D = -71{,}05°$ in Äthanol. Diperchlorat Schmp. 270 bis 271° u. Z.

$C_{18}H_{34}N_2Cl_2O_8$ (477,38). Ber.: C 44,06, H 6,96, N 6,05, Cl 15,30, O 27,62; Gef: C 44,63, H 6,70, N 6,10, Cl 15,20, O 27,57. — 17-Propylspartein V, Öl, $[\alpha]_D = -75{,}9°$ in Chloroform. Diperchlorat Schmp. 280° u. Z. — 17-Butylspartein VI, Öl, $[\alpha]_D = -70{,}6°$ in Chloroform. Diperchlorat Schmp. 258° u. Z.



I II R = —OH, III R = —CH_3, IV R = —C_3H_5, V R = —C_3H_7, VI R = —C_4H_9, VII R = —C_6H_5, VIII R = —CH_2—C_6H_5.

17-Phenylspartein, VII, feine Kristalle Schmp. 103 bis 106°, $[\alpha]_D = -79{,}4°$ in Chloroform. $C_{21}H_{30}N_2$ (310,47). Ber: C 81,24, H 9,74, N 9,02; Gef: C 81,17, H 9,94, N 9,07. — 17-Benzylspartein, VIII, Nadeln, Schmp. 73 bis 74° $[\alpha]_D = -69{,}2°$ in Chloroform, Diperchlorat Schmp. 255°.

Über die Einzelheiten wird an anderer Stelle berichtet.

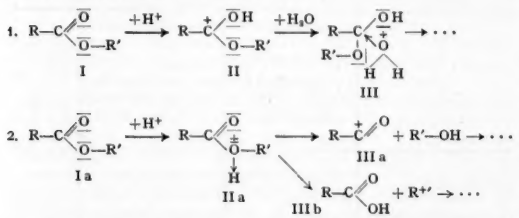
Pharmazeutisches Institut der Universität, Bonn.

MELANIE RINK und KURT GRABOWSKI.

Eingegangen am 22. Juni 1955.

Über den Protonenangriff bei der saueren Esterhydrolyse.

Für die durch Protonen sowie LEWIS-Säuren ausgelöste Esterhydrolyse werden zwei hinsichtlich des Primäraktes durchaus verschiedene Mechanismen angegeben, die natürlich zu den gleichen Endprodukten führen. Der elektrophile Katalysator kann primär angreifen:



Zu 1 vergleiche [1]). Für die Annahme 2 sprechen die Versuche von MEERWEIN [2]).

Bei der Untersuchung der langwelligen Hauptabsorption von Polyenen und Polyenabkömmlingen, die durch LEWIS-Säuren allein oder in Gegenwart eines Kokatalysators polarisiert wurden [3]), ergab sich nun die Möglichkeit, den Primärschritt optisch zu erfassen. Es ist nur notwendig, auf der Alkohol- und Säureseite Stoffe mit verschiedener Länge des resonanzfähigen π-Elektronensystems zu verwenden. In den Versuchen war: R′ = Vitamin A-Alkohol (A) sowie Phenylundekapentaenol (B). Für R wurde CH_3 bzw. $CH_3(CH_2)_{14}$ gewählt. Als LEWIS-Säure verwendeten wir $SbCl_5$. Das langwellige Hauptabsorptionsmaximum für die polarisierten Systeme ist in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1. *Polyen:* $\sim 10^{-8}$ Mole/ml, $SbCl_5$: $\sim 10^{-7}$ Mole/ml *Reaktionslösung.*

		λ_{max}	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$
A	Vitamin A-Alkohol	620 mμ	12,8
A_1	Vitamin A-Acetat	620 mμ	12,8
A_2	Vitamin A-Palmitat	620 mμ	12,8
B	Phenylundekapentaenol	660 mμ	15,8
B_1	Phenylundekapentaenolacetat	660 mμ	15,8

Die Hauptbanden sind nur durch eine resonanzfähige π-Elektronenkette mit 10 (A bzw. A_1, A_2) oder 12 π-Elektronen (B bzw. B_1) zu erklären und sind nur so in befriedigender Übereinstimmung mit dem eindimensionalen Elektronengas [3]). Die Reaktion und damit die Rotverschiebung der Bande erfolgt in $t \ll 1$ sec. Wir dürfen daher annehmen, daß wir die polarisierten Primärzustände erfaßt haben. — Nur der Polyenanteil kann in unserem Falle die Verschiebung ergeben. Bei der Folge 1 entsteht ein entsprechender polarisierter Zustand erst nach III, während er in der Folge 2 schon bei dem Übergang Ia → IIa erreicht wird, dessen Hauptabsorptionsbande gesetzmäßig bei 620 bzw. 660 mμ liegen muß. Wir möchten hierin einen Beweis für den Angriff am Esterbrückensauerstoff sehen. Die Synthese von Diketonen nach MEERWEIN [4]) in Gegenwart von LEWIS-Säuren läßt sich prinzipiell im Gegensatz zu HENECKA [5]) über einen Angriff am Brückensauerstoff deuten. Für die Einzelheiten der Hauptabsorptionsbande müssen wir auf frühere Veröffentlichungen [3]) sowie eine später erscheinende ausführliche Arbeit verweisen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft haben wir für die Gewährung einer Sachbeihilfe bestens zu danken.

Chemisches Laboratorium des Institutes für Physiologie und Ernährung der Tiere der Universität, München.

WALTHER KRAUSS und HARALD GRUND.

Eingegangen am 9. Juli 1955.

[1]) Vgl. z. B. MÜLLER, E.: Neuere Anschauungen der Organischen Chemie, S. 148. Berlin: Springer 1940.

[2]) MEERWEIN, H.: Angew. Chem. **63**, 480 (1951). — FIESER, L. F., u. M. FIESER: Lehrbuch der Organischen Chemie, S. 187. Weinheim: Verlag Chemie 1954.

[3]) KRAUSS, W., u. H. GRUND: Z. Elektrochem. **58**, 142, 767 (1954); **59** (1955). — Naturwiss. **40**, 18 (1953).

[4]) MEERWEIN, H., u. D. VOSSEN: J. prakt. Chem. (2) **141**, 149 (1934).

[5]) HENECKA, H.: Fortschr. chem. Forsch. **1**, 716 (1950).

Ionographic Isoelectric Separations.

The separation and concentration of such substances as hemoglobin, cytochrome c, and other less complex compounds, in a matter of minutes, by the use of a p_H-gradient field combined with an electric field has been described by KOLIN [1]). The principle involved is not unlike that used by WILLIAMS and WATERMAN and others [2]), except that the p_H gradient in KOLIN's apparatus is continuous and semi-micro in scale, while that of WILLIAMS and WATERMAN is a stepwise series of compartments, filled with ampholytes in solutions of different p_H, separated by parchment membranes. In the latter arrangement, after a run of 2 to 3 days duration, the concentration of the ampholyte is found to be greatest in the compartments having a p_H nearest the isoelectric p_H of the ampholytes.

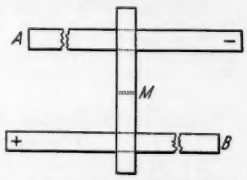


Fig. 1. Schematic diagram of paper strips and paper bridge. M indicates the point of application of the migrant to the paper bridge. Paper strips A and B are wetted with acid or base and are held taut in the frame of the ionographic apparatus [3]), [4]). Paper bridge rests lightly on the taut paper strips.

In our laboratory, the isoelectric technique in electrophoretic analysis has been modified and adapted to separations in paper-stabilized media. This was accomplished by loading the frame in the ionographic apparatus previously described [3]), [4]) with two filter paper strips separated from each other by a space of about 4 cm. In all the experiments, Whatman No. 1 paper strips (0·5 inches in width) were used. One end of each strip, beyond the edge of the frame, was torn off. This permits only one end of each paper strip to make contact with the conducting liquid in each of the buffer vessels. In one buffer vessel, a solution 1 M with respect to both HCl and NaCl was placed, while the other contains a solution 1 M with respect to both NaOH and NaCl. The paper strip making contact with the acidic solution is entirely wetted with the acid; the other paper strip is wetted with the basic solution. As shown in Fig. 1, a short length of filter paper, wetted with distilled water, is placed at right angles to the length of the strips A and B in the frame, as a bridge to connect them electrically. The migrant is applied as a streak at the midpoint of the paper bridge. The potential, from a high voltage D. C. source, is then applied. Since the strips of filter paper, A and B, are wetted with strongly acidic or basic solutions, they are excellent conductors. Approximately 90% of the potential drop in the system occurs across the short paper bridge. With a potential of 450 volts applied across the whole system, a voltage drop of about 400 volts is obtained across the paper bridge. Since the current is very low, evaporation of the solutions on the filter paper is not a problem. Under the impetus of 100 volts/cm, a migrant, such as bromophenol blue, moves very rapidly toward the positive pole. At first, the initial narrow zone of bromophenol blue widens out. The front of the migrating zone soon reaches a point beyond which it ceases to move. The tail of the migrating zone soon moves up to this point resulting in a clean-cut narrow line of high color intensity. The whole process, under the conditions described, requires from 1·5 to

2 minutes. When the positive electrode is connected to the acidic paper strip, a sharp, thin blue line results. When the positive electrode is connected to the basic paper strip, a slightly more diffuse yellow line results.

Amino acid mixtures, as well as plasma proteins, have been fractionated under the conditions described above. In some of the experiments, one of the strips marked *A* or *B* in Fig. 1 was wetted with 1 *M* citric acid, the other with 1 *M* sodium citrate. While the results obtained with amino acid mixtures and other lower molecular weight compounds, such as p_H indicators, *N*-dinitrophenyl amino acids, etc., are satisfactory, the fractionations of plasma proteins, so far obtained, are not nearly as clear-cut as those obtained with the more usual ionographic procedure[4]). It is reasonable to expect that when the minor experimental difficulties are circumvented, the technique described here may provide a rapid fractionation procedure of value in the separation of all ampholytes from each other or from non-ampholytes.

Department of Biochemistry, Stritch School of Medicine and Graduate School, Loyola University, Chicago 12, Illinois.

HUGH J. MCDONALD und MARTIN B. WILLIAMSON.

Eingegangen am 23. Juni 1955.

[1]) KOLIN, A.: J. Chem. Phys. **22**, 1628 (1954); **23**, 407 (1955). — Proc. Nat. Acad. Sci. **14**, 101 (1955).

[2]) WILLIAMS, R. R., and R. E. WATERMAN: Proc. Soc. Exp. Biol. a. Med. **27**, 56 (1929). — SVENSSON, H.: Adv. Protein Chem. **4**, 251 (1948).

[3]) MCDONALD, H. J., and M. B. WILLIAMSON: J. Colloid Sci. **6**, 236 (1951).

[4]) MCDONALD, H. J., R. J. LAPPE, E. P. MARBACH, R. H. SPITZER and M. C. URBIN: Ionography: Electrophoresis in Stabilized Media. Chicago: Yearbook Publishers 1955.

Verbesserte Lösungsmittelgemische für papierchromatographische Trennungen von Alkaloiden.

Die für papierchromatographische Trennungen von Alkaloiden vielfach verwendeten Lösungsmittelgemische aus Butanol, Eisessig und Wasser[1]) sind chemisch nicht sehr stabil. Infolge Veresterung nimmt ihr Säuregehalt und damit ihr Wasserbindungsvermögen beim Aufbewahren kontinuierlich ab, und nach meist nicht sehr langer Zeit kommt es zur Entmischung. Tritt diese Entmischung während des Aufsteigens im Papier auf, so bildet sich eine zweite, langsamer laufende Front, die Verzerrungen der Flecken und unkontrollierbare Änderungen der R_f-Werte bewirkt.

Tabelle 1. *R_f-Werte von Papaverin und Narkotin mit Lösungsmittelgemischen aus Butylacetat-Butanol-Essigsäure und Wasser bis zur Sättigung.*

Zusammensetzung der Lösungsmittelgemische (in ml)							
Butylacetat	85	85	85	95	100	100	—
Butanol	15	15	15	5	—	—	100*)
Essigsäure	50	40	30	60	70	60	30*)
R_f-Werte von							
Papaverin	0,78	0,65	0,57	0,57	0,73	0,56	0,85*)
Narkotin	0,83	0,74	0,70	0,65	0,81	0,65	0,86*)

*) Nach R. MUNIER und M. MACHEBOEUF[1]).

Diese Veränderung der Lösungsmittelgemische läßt sich durch Zusatz des entstehenden Esters weitgehend unterbinden. So unterliegt eine Mischung aus Butylacetat, Butanol, Eisessig und Wasser (47 + 9 + 28 + 16) nur einer geringfügigen Veränderung des Säuregehaltes und entmischt sich auch bei langem Aufbewahren nicht mehr. Unter ungünstigen Bedingungen (Temperaturen über 20° mit stärkeren Schwankungen) können zwar auch hier im Papier gelegentlich noch Trennungen auftreten. Sie rühren aber von Verdunstungsvorgängen her und verschwinden bei niederen Temperaturen (4 bis 8° C) vollkommen. Der Esterzusatz, der die R_f-Werte herabsetzt, verbessert darüber hinaus wesentlich die Trennbarkeit der Alkaloide. Da weiterhin Verminderung des Säuregehaltes die Erniedrigung der R_f-Werte wieder aufzuheben vermag, ist es möglich, für jede Alkaloidmischung Lösungsmittelgemische optimaler Wirkung herzustellen. Als Beispiel möge die Trennung von Papaverin und Narkotin gezeigt werden (Tabelle 1). Ohne Esterzusatz besitzen beide die gleichen R_f-Werte und sind daher nicht trennbar. Bei Esterzusatz treten aber erhebliche Unterschiede auf, die um so größer sind, je höher der Estergehalt und je niedriger der Säuregehalt des Lösungsmittelgemisches ist.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für Unterstützungen zu besonderem Dank verpflichtet.

Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität, München.

H. THIES und F. W. REUTHER.

Eingegangen am 5. Juli 1955.

[1]) MUNIER, R., u. M. MACHEBOEUF: Bull. Soc. Chim. Biol. **31**, 1144 (1949); **32**, 192, 904 (1950).

Über die fermentative Oxydation des Brenzkatechins, der Protocatechusäure und der Oxyzimtsäuren.

Unter dem Einfluß der o-Polyphenoloxydase oder der Peroxydase werden 1,2-Di- und 1,2,3-Trioxybenzolderivate zu braunen Kondensationsprodukten (Phlobaphenen) oxydiert. Im Falle des Pyrogallols und der Gallussäure lassen sich kristallisierte Zwischenstufen: Purpurogallin und Purpurogallincarbonsäure fassen. Erwähnt sei, daß bei der Melaninbildung aus Dioxyphenylalanin oder Adrenalin ebenfalls Zwischenverbindungen bekannt sind. Von einigen weiteren Phenolen konnten wir auf dem Papierchromatogramm die in Tabelle 1 bezeichneten stabileren Zwischenstufen erhalten, wobei diejenigen der Trioxyzimtsäure nur in geringer Menge nachweisbar waren. Die Ergebnisse wurden mit aufsteigender Chromatographie auf Papier Schleicher & Schüll Nr. 2043 bM bei 20° C erzielt.

Tabelle 1.
Durchschnittliche R_F-Werte, Farbreaktionen und Fluoreszenz.

	R_F-Werte für		Farbreaktionen mit		Fluoreszenz im UV-Licht
	15 %ige Essigsäure	*B-E-W*-Gemisch [a])	1 %iger methanolischer $FeCl_3$-Lösung	$NaNO_2$-Reagenz + KOH[1])	
Brenzkatechin I	0,20	0,66	blaugrün	sch.rot [e])	—
Brenzkatechin II	0,44	0,79	blaugrün	sch.rot	—
Protocatechusäure [b])	0,70	0,91	blaugrün	sch.rot	—
Ferulasäure [c])	0,74	0,88	negativ	hellbraun	blau
Kaffeesäure [d])	0,57	0,93	graugrün	sch.rot	blau
3,4,5-Trioxyzimtsäure I	0,44	0,50	blaugrün	hellbraun	sch.blau [f])
3,4,5-Trioxyzimtsäure II	0,60	0,93	blaugrün	hellbraun	blau

[a]) Butanol:Essigsäure:Wasser (4:1:5); [b]) 3,4-Dioxy-benzoesäure; [c]) 3-Methoxy-4-oxyzimtsäure; [d]) 3,4-Dioxy-zimtsäure; [e]) scharlachrot; [f]) schwach blau.

Die Reaktionen mit ammoniakalischer Silbernitratlösung, mit Phosphorwolframsäurereagenz und Kalilauge sowie mit alkalischer Diazobenzolsulfonsäurelösung entsprachen weitgehend denen der Ausgangsstoffe[1]). Die Zwischenverbindung „Brenzkatechin I" wurde durch Alkalien tiefgrün, „Trioxyzimtsäure I" schwach graugrün gefärbt. Mehrwertige Phenole geben mit Alkalien im allgemeinen braune, Purpurogallin und dessen Carbonsäure dagegen stark blaugraue Färbungen[1]). Die Reaktion mit Natriumnitrit und Kalilauge deutet darauf hin, daß die aus den drei 1,2-Dioxybenzolderivaten entstandenen Verbindungen die o-ständigen Hydroxylgruppen unverändert enthalten. Die Fluoreszenz, welche die Oxydationsprodukte der Oxyzimtsäuren aufweisen, zeigt an, daß in diesen Substanzen wenigstens eine Seitenkette der Zimtsäure erhalten geblieben ist. Dieses Ergebnis wird durch die UV-Aufnahme des Oxydationsproduktes der Kaffeesäure unterstrichen. Die Zwischenstufen sind nicht identisch mit Dehydrodibrenzkatechin, Dehydrodiprotocatechusäure und Dehydrodiferulasäure[1]).

Schon nach kurzer Fermenteinwirkung in Phosphatpuffer vom p_H 6,8 oder Azetatpuffer vom p_H 5,0 traten die genannten Zwischenstufen auf und waren auch nach einer Oxydationszeit von mehreren Stunden noch nachweisbar. Daneben wurden in steigendem Maße Produkte erhalten, die in 15 %iger Essigsäure unlöslich waren und die wir als Phlobaphene bezeichnen wollen. Interessant ist, daß die Phlobaphene der Oxyzimtsäuren die Fluoreszenz im ultravioletten Licht nicht mehr zeigen. Die stabileren Zwischenstufen entstanden auch, wenn die Dioxybenzolderivate mit Silberoxyd in ätherischer Lösung behandelt, die tiefrot gefärbten Lösungen im Vakuum

eingedampft, die Rückstände mit Methanol aufgenommen und die erhaltenen Lösungen nach einigen Tagen chromatographiert wurden. Ließen wir o-Polyphenoloxydase aus Champignons auf Phenol, 4-Oxybenzoe- und 4-Oxyzimtsäure einwirken, so traten neben den entsprechenden Dioxybenzolderivaten auch die zugehörigen Oxydationsprodukte auf. Aus Pyrogallol oder Gallussäure entstanden nur die bereits erwähnten Zwischenstufen: Purpurogallin bzw. Purpurogallincarbonsäure.

Durch Oxydation von „Brenzkatechin I" wurde in geringer Menge eine Verbindung erhalten, die in 15%iger Essigsäure einen R_F-Wert von 0,64 und in Butanol-Essigsäure-Wasser einen solchen von 0,87 aufwies. Die Farbreaktionen entsprachen denen des Ausgangsstoffes. Diese Substanz konnte bisweilen auch bei der direkten Oxydation des Brenzkatechins gefaßt werden. Es sei noch erwähnt, daß wir das Oxydationsprodukt der Protocatechusäure in den gefärbten Zwiebelschalen von *Allium cepa* L. nachweisen konnten.

Pharmazeutisches Institut und Institut für landwirtschaftliche Technologie und Vorratspflege der Universität, Halle.

KARL HERRMANN.

Eingegangen am 7. Juli 1955.

[1]) HERRMANN, K.: Pharmaz. Zentralhalle Deutschland (im Druck).

Polysaccharide Fractions Extracted from Barley by Concentrated Urea Solutions.

Gums and hemicelluloses may be extracted from barley by procedures described by PREECE[1]) and MEREDITH[2]). In the first method ground barley is boiled with water and deprived of its starch content by an α-amylase preparation out of malt. After removal of the dextrines by thorough washing with hot water, the residue is extracted with a 4% NaOH solution. By precipitation with FEHLING solution and acetone two hemicellulose fractions S_1 and S_2 are obtained.

Just after the hydrolysis of the starch by α-amylase and thus prior to the treatment with NaOH, we have extracted the residue with 7·5 M urea. After addition of acetone the obtained precipitate (1·5%) was dried and analysed for reducing sugars. By paper chromatography we were able to detect glucose, xylose and arabinose. Quantitative estimations of the three sugars components by the HAGENDORN-JENSEN method, have been carried out after elution of the spots from the chromatograms. The results are given in Table 1.

Table 1. *Sugar Components.*

		Glucose	Arabinose	Xylose
Urea extract		85%	11%	4%
A	after urea extraction S_1	8	10	82
	after urea extraction S_2	22	23	55
B	without urea extraction S_1	7	16	77
	without urea extraction S_2	34	14	52

After urea extraction, the residue has been treated with NaOH 4% and the fractions S_1 and S_2 were prepared. Here again the composing sugars have been quantitatively estimated. These results are also given in Table 1 (A). When proceeding completely as described by PREECE, thus without urea extraction, the quantitative analysis of the S_1 and S_2 fractions gave figures of Table 1 (B).

Discussion. It will be seen: 1° that the urea fraction is extremely rich in glucose. — 2° that the S_1 and S_2 fractions prepared directly as proposed by PREECE, and those prepared after removal of the urea hemicellulose fraction, show up the same composition.

It should be stressed that the method we propose is a quick one and that the danger of denaturation is not very great, the solubilisation by urea probably being due to its power of splitting hydrogen bonds. A detailed description of the methods used will be published elsewhere.

We are very indebted to de Belgian Centre of the Brewing and Malting industries (C. B. M.) and also to the I. R. S. I. A.

Laboratorium voor Biochemie, Rijksuniversiteit te Gent (België).

CHR. VAN SUMERE, L. MASSART and A. VAN DER STRAETEN.

Eingegangen am 28. Juni 1955.

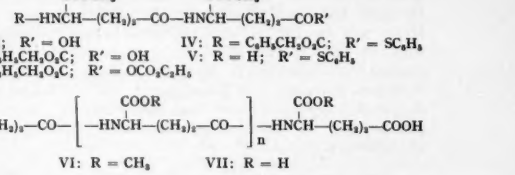
[1]) PREECE, I. A., A. S. ASHWORTH and A. D. HUNTER: J. Inst. Brewing **56**, 33 (1950).

[2]) MEREDITH, W. O. S., E. J. BASS and J. A. ANDERSON: Cereal Chem. **28**, 179 (1951).

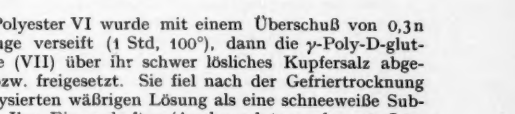
Synthese des immunspezifischen Haptens (der natürlichen Poly-D-glutaminsäure) der Anthrax-subtilis-Bazillengruppe.

Es wurde vor geraumer Zeit darüber berichtet[1]), daß die immunspezifische Kapselsubstanz der Milzbrandbazillen eine Poly-D-glutaminsäure darstellt. Dasselbe Polypeptid wird auch von verschiedenen Gram-positiven Sporenträgern der *B. subtilis*-Gruppe (früher als *B. mesentericus*-Gruppe bezeichnet) erzeugt und in ihren Nährboden ausgeschieden[1]), [2]). Nachdem wir durch Abbau[3]) und durch Vergleich mit synthetischer α-Poly-D-glutaminsäure[4]) bewiesen haben, daß in den natürlichen Poly-D-glutaminsäuren beider Herkunft γ-Glutamylbindungen in einem derart überwiegenden Maß vorherrschen, daß mit der Anwesenheit von α-Glutamylbindungen kaum mehr zu rechnen ist, wurde die Synthese dieses einzigartigen natürlichen Polypeptids angestrebt.

Von den in der L-Reihe von uns erprobten Wegen[5]),[6]) haben wir jetzt folgenden zur Synthese der γ-Poly-D-glutaminsäure herangezogen: aus D-Glutaminsäure wurde nach der in der L-Reihe erprobten Methode[6]) der γ-D-Glutamyl-D-glutaminsäure-α.α'-dimethylester (I; Schmp.: 127 bis 129°) dargestellt, dessen Carbobenzoxyderivat (II; Schmp.: 110°) über das gemischte Anhydrid III mit Thiophenol zu IV (Schmp.: 135°) umgesetzt, aus diesem auf übliche Art[7]) das Hydrobromid von V bereitet, das durch Einwirkung von Triäthylamin zum γ-Poly-D-glutaminsäure-methylester (VI) umgesetzt wurde.



I: R = H; R' = OH
II: R = $C_6H_5CH_2O_2C$; R' = OH
III: R = $C_6H_5CH_2O_2C$; R' = $OCO_2C_2H_5$
IV: R = $C_6H_5CH_2O_2C$; R' = SC_6H_5
V: R = H; R' = SC_6H_5



VI: R = CH_3 VII: R = H

Der Polyester VI wurde mit einem Überschuß von 0,3n Natronlauge verseift (1 Std, 100°), dann die γ-Poly-D-glutaminsäure (VII) über ihr schwer lösliches Kupfersalz abgesondert bzw. freigesetzt. Sie fiel nach der Gefriertrocknung ihrer dialysierten wäßrigen Lösung als eine schneeweiße Substanz an. Ihre Eigenschaften (Analysendaten, sehr gute Löslichkeit in Wasser, schwache Ninhydrinreaktion, keine Biuret-Reaktion) stimmen mit denen der natürlichen Poly-D-glutaminsäure gut überein. Sie stellt ein Gemisch von polymerhomologen γ-Poly-D-glutaminsäuren dar. Das synthetische Produkt wurde von Herrn Professor G. IVÁNOVICS (Mikrobiologisches Institut der Universität Szeged) auf seine serologische Aktivität geprüft; er fand, daß es — ebenso wie ein aus dem Nährboden eines geeigneten *B. subtilis*-Stammes isoliertes Polypeptid — bis zu einer Verdünnung von 10^6 von Pferde-Anthraximmunserum präzipitiert wird (Ringprobe); hingegen erwiesen sich die α-Poly-D-glutaminsäure[4]), die α-Poly-L-glutaminsäure[4]) und die γ-Poly-L-glutaminsäure[6]) als serologisch inaktiv.

Durch die Synthese der γ-Poly-D-glutaminsäure ist nicht nur die durch Abbau ermittelte Struktur der natürlichen Poly-D-glutaminsäure jetzt auch synthetisch bewiesen, sondern zugleich zum ersten Male eine Synthese eines Haptens durchgeführt worden. Die Übertragung der in der L-Reihe erprobten anderen Synthesen[6]) der γ-Polyglutaminsäure auf die D-Reihe ist unter Bearbeitung.

Eine ausführliche Mitteilung erscheint an anderer Stelle.

Budapest, Organisch-Chemisches Institut der Universität.

V. BRUCKNER, J. WEIN, M. KAJTÁR und J. KOVÁCS.

Eingegangen am 4. Juli 1955.

[1]) IVÁNOVICS, G., u. V. BRUCKNER: Naturwiss. **25**, 250 (1937). — Z. Immun.forsch. **90**, 304; **91**, 175 (1937).

[2]) IVÁNOVICS, G.: Zbl. Bakter. **138**, 211 (1937).

[3]) KOVÁCS, J., u. V. BRUCKNER: Chem. Soc. **1952**, 4255. — BRUCKNER, V., J. KOVÁCS u. H. NAGY: Chem. Soc. **1953**, 148. — BRUCKNER, V., J. KOVÁCS u. I. KANDEL: Naturwiss. **40**, 243 (1953). BRUCKNER, V., J. KOVÁCS u. G. DÉNES: Nature [London] **172**, 508 (1953).

[4]) BRUCKNER, V., J. KOVÁCS u. K. KOVÁCS: Naturwiss. **40**, 243 (1953). — Acta chimica [Budapest] **3**, 361 (1953). — BRUCKNER, V., K. KOVÁCS, J. KOVÁCS u. A. KÓTAI: Experientia [Basel] **10**, 166 (1954). — Acta chimica [Budapest] **5**, 267 (1955).

[5]) BRUCKNER, V., J. KOVÁCS, H. NAGY u. M. KAJTÁR: Naturwiss. **41**, 528 (1954). — Acta chimica [Budapest] **6**, 219 (1955). — Vgl. auch WALEY, S. G.: Chem. Soc. **1955**, 517.

[6]) BRUCKNER, V., J. WEIN, H. NAGY, M. KAJTÁR u. J. KOVÁCS: Naturwiss. **42**, 210 (1955).

[7]) SCHWYZER, R.: Helv. chim. Acta **37**, 155 (1954).

Einfluß der Antibiotika auf Hefen.

Anerkannte Tatsache ist, daß nach Gebrauch der Antibiotika eine Änderung der Mikroflora im Organismus eintritt. Es lag daher Veranlassung vor, die Wirkung auf Hefen näher zu prüfen, über die nur wenige Angaben vorliegen. Eine durch Antibiotika bedingte Vermehrung von Hefen (Soor) und Mikropilzen in Darm, Mund und Sputum (Bronchitiden) wurde beschrieben[1]). Über Wachstumshemmung von Pilzen der Trichophytongruppe durch große Konzentrationen von Actinomycin und Penicillin haben WAKSMAN und DOSA berichtet[2]), während Streptomycin und andere Antibiotika ohne Einfluß waren. — Die Untersuchungen wurden mit 15 verschiedenen Hefen durchgeführt (Soor, Torula utilis, Endomyces vernalis, Willia anomala, untergärige und obergärige Bierhefe, Pichia farinosa, Saccharomyces ellipsoides u. a.), die gegen Penicillin, Xanthocillin, Streptomycin, Chloronitrin und Neopyocyanase ausgetestet wurden. Als Methode wurden der Loch-, Platten- und Röhrchentest (Auszählen der Hefezellen in der THOMA-Kammer mit Rückimpfung auf Bierwürze-Agar-Platten) benutzt. Daneben wurde die Gas- und Säurebildung der Hefen (auch der mit Antibiotika behandelten) in Glukose, Saccharose, Maltose, Laktose und Galaktose geprüft.

Penicillin (Penicillin-Natrium, Jenapharm). Die Versuche wurden mit verschiedenen Konzentrationen ausgeführt (10, 25, 50, 100, 250, 625, 1000 IE/cm³). Der Lochtest zeigte nur mit 1000 IE/cm³ einen kleinen Hemmungshof bei Soor, obergäriger Bierhefe und Rhodotorula. Im Plattentest wuchsen sämtliche Hefen wie die Kontrollen. Im Röhrchentest war das Wachstum von Soor, Torula utilis, Saccharomyces ellipsoides, untergäriger und obergäriger Bierhefe, Debaryomyces nicotianae, Klöckera apiculata und Rhodotorula bei 25 IE/cm³ gleich der Kontrolle; bei 250 IE/cm³ trat eine schwache, bei 625 IE/cm³ eine starke, bis 9 Tage nach der Überimpfung anhaltende Hemmung auf.

Nach der Rückimpfung auf Bierwürze-Agar-Platten entsprach das Wachstum der im Röhrchentest beobachteten Hemmung. Gas- und Säurebildung wurde bei allen Konzentrationen nicht beeinflußt. Um einen durch die Hefen hervorgerufenen Wirkungsabfall des Penicillins zu prüfen, wurden der Penicillin-Bierwürze-Lösung Hefen zugesetzt und im Lochtest gegen Staphylococcus aureus ausgetestet. Als Kontrolle diente Penicillin-Bierwürze. Nach stetigem Abfall der Penicillinwirkung trat am 9. Tag keine Hemmung mehr auf, während bei der Kontrolle die Größe des Hemmungshofes unverändert war.

Xanthocillin (Arzneimittelwerk, Dresden-Radebeul). Xanthocillin wurde in den Konzentrationen 0,1%, 0,01% und 0,001% verwendet. Der Plattentest ergab bei allen Hefen in der höchsten Konzentration nach 24 und 48 Std kein Wachstum, bei den schwächeren Konzentrationen zeigte sich eine Hemmung im Vergleich zur Kontrolle. Im Lochtest konnten Hemmungshöfe in entsprechend den Konzentrationen abnehmender Größe beobachtet werden. Im Röhrchentest ließ sich kein Wachstum oder eine sehr starke Hemmung beobachten. Die Rückimpfung bestätigte die Ergebnisse.

Streptomycin (Jenapharm). Der Loch- und der Plattentest zeigten keine Beeinflussung der Hefen durch Streptomycindosen bis 2500 γ/cm³. — *Chloronitrin* (Jenapharm). Chloronitrin wirkte in Konzentrationen bis 1500 γ/cm³ nicht auf die Hefen ein. — *Neopyocyanase* (Sächsisches Serumwerk, Dresden). Die Neopyocyanase zeigte in Vergleichsversuchen weder im Loch- noch im Plattentest eine Hemmung. Auch eine Förderung konnte nicht beobachtet werden.

Aus diesen Versuchen ist ersichtlich, daß sowohl Penicillin als auch Xanthocillin die Hefen in bestimmten Konzentrationen beeinflussen, während Streptomycin und Chloronitrin keinen Einfluß auf Hefen ausüben.

Eine ausführliche Darstellung der Versuche erfolgt an anderer Stelle.

Institut für Mikrobiologie der Universität, Rostock (Direktor: Prof. Dr. Dr. K. POPPE).

INGRID STRUTZ und CLAUS KUNTZE.

Eingegangen am 27. Juni 1955.

[1]) SALCHOW, U. A.: Med. Mschr. **1954**, H. 10, 661. — CROSS, WOODS u. TOMASZEWSKI: Zit. aus Dtsch. med. Wschr. **1952**, 1094.
[2]) WAKSMAN, S. A.: J. Bacter. **49**, 585 (1945). — DOSA, A.: Dermat. Wschr. **125**, 337 (1952).

Untersuchungen über Antibiotika aus höheren Pflanzen*).

Schweinemastversuche mit den antimikrobischen Wirkstoffen der Kapuzinerkresse.

Nach WINTER und WILLEKE[1]) enthält die Kapuzinerkresse antibiotische Stoffe mit breitem Wirkungsspektrum und Senfölcharakter, die in aktiver Form den Organismus passieren. Ihre therapeutische Wirkung konnte klinisch gesichert werden[2]). In Experiment und Klinik ließen diese Wirkstoffe in Form von Tromalyt überdies eine unspezifische Reizkörperwirkung erkennen, die nach verschiedenen Richtungen in Erscheinung tritt. Angesichts dieser Erfahrungen lag die Vermutung nahe, daß bei Mastversuchen unter anderem eine ähnliche Eiweiß-Ersparnis in Erscheinung treten könnte, wie sie unter anderen BOEGER[3]) mit Procain-Penicillin aufzeigen konnte.

In einem Hackfrucht-Mastversuch mit zehn veredelten weißen Landschweinen, der über 5 Monate lief, wurden auf 100 kg Körpergewicht rund 120 mg Wirkstoff pro Tag verfüttert. Da Tromalyt in 100 g Substanz rund 1 g Wirkstoff enthält, wurden also 8,3 g/100 kg Körpergewicht verabreicht. Nach einem 30tägigen Vorversuch zum Ausgleich der Gruppen begann der eigentliche Versuch bei einem Durchschnittsgewicht von 36 kg je Tier. Die Normalgruppe erhielt 300 g Eiweißkonzentrat, die Versuchsgruppe nur die halbe Ration. Im übrigen bestand die Futterration aus $^3/_4$ kg Getreideschrot, Sauerkartoffeln, Gehaltsrüben, Sauerschnitzeln und getrocknetem Zuckerrübenblatt. Wegen der minderen Qualität der Sauerkartoffeln, die zum Teil erdig und halb roh waren, mußte im letzten Mastdrittel der Anteil an Gehaltsrüben bis auf 5 kg, der von Zuckerrüben-Trockenblatt bis auf 800 g je Tier erhöht werden. Die Gewichtszunahmen wurden dadurch merklich gedrückt.

Die Durchschnittszunahme der Normalgruppe betrug bei Versuchsende 591 g, der Tromalytgruppe 567 g. Das Durchschnittsgewicht der Schweine in der Normalgruppe betrug 114,6 kg, in der Versuchsgruppe 110,8 kg. An Reinprotein wurden je Kilogramm Zuwachs verbraucht: In der Normalgruppe 405 g, in der Versuchsgruppe 347 g, d.h. 58 g weniger. An Gesamtnährstoffen wurden verbraucht 2843 g bzw. 2885 g. Der Eiweißverbrauch der Tromalytgruppe war 14,3% niedriger als der Verbrauch der Normalgruppe. — Vergleichsweise wurden bei einem Mastversuch der LVA/Wahn mit Procain-Penicillin 22% Eiweiß eingespart. Die Normalgruppe war in der allgemeinen Verfassung besser, die Haut war frisch, rosig, glatt, die Borsten glänzend. Die Tromalytschweine wiesen etwas graue Haut und struppige Borsten auf. — Bei der Ausschlachtung zeigten sich alle Schweine reif und vollfleischig. Qualitätsunterschiede zwischen den Gruppen waren nicht festzustellen.

Durch Zufütterung von senfölartigen Substanzen der Kapuzinerkresse, die um das 200fache unterhalb der LD 50 der Ratte liegen, wurde also eine 14,3%ige Eiweiß-Ersparnis in der Mast erreicht. Senfölhaltige Pflanzen, die, im Übermaß genossen, bekanntlich Vergiftungserscheinungen auslösen können, verursachen demnach bei minimaler Zufütterung solche günstigen Effekte. Die Kapuzinerkresse, die leicht im Feldanbau zu ziehen ist, wird auch spontan von den Schweinen gefressen, ohne daß Nebenwirkungen zu beobachten sind. Es ist anzunehmen, daß andere senfölhaltige Pflanzen eine ähnliche Eiweiß-Ersparnis herbeizuführen vermögen. Einschlägige Untersuchungen sind eingeleitet.

Versuchsanstalt für Fütterungsfragen, Wahn i. Rhld., Botanische und Veterinärmedizinische Abteilung Madaus.

O. BOEGER, W. WESTERHOFF und A. G. WINTER.

Eingegangen am 27. Juni 1955.

*) XII. Mitteilung.
[1]) WINTER u. WILLEKE: Naturwiss. **39**, 236 (1952). — WINTER, A. G.: Medizinische **1955**, Nr. 2, 73.
[2]) GERMER, W. D.: Dtsch. med. Wschr. **1954**, 1445. — STICKL, H.: Dtsch. med. Wschr. **1954**, 1722. — WICHER, W.: Medizinische **1954**, 1215.
[3]) BOEGER, O.: Züchtungskunde **25**, 85 (1953).

Vergleichende Untersuchungen über die Wirkung von Serpasil.

In einer früheren Arbeit[1]) konnten wir nachweisen, daß Serpasil das Wachstum von Gartenkresse (Lepidium sativum) hemmt, was an eine Wirkung auf Zellfermente denken ließ. Belichtung verstärkte den Einfluß des Serpasils deutlich. Wir erwarteten aus der Beobachtung des Effektes verschiedener Medikamente einen Hinweis auf den Angriffspunkt des Serpasils zu erhalten. Schilddrüsensubstanz (Elithyran 0,025) war

nun weitgehend imstande, die Wirkung von Serpasil (0,00025) aufzuheben; daneben fand sich ein deutlicher fördernder Einfluß auf das Wachstum. Zum Vergleich erwähnen wir daneben die Wirkung von Pharmaka mit allgemein stoffwechselwirksamem Effekt:

Ergotamin (Gynergen 0,001) hatte keinen fördernden Einfluß auf das Wachstum wie Elithyran, war aber fähig, die Serpasilwirkung weitgehend aufzuheben. — *Prostigmin* bewirkte mit steigenden Dosen (0,0075 bis 0,045) nur eine mäßige Hemmung des Wachstums, welche aber zusammen mit Serpasil deutlich gesteigert wurde. — *Dexedrin* (0,005) führte zu einer fast vollständigen Hemmung der Keimung und einer totalen des Wachstums. — *Vitaminpräparate*, welche als Cofermente der Zellfermente interessierten, ließen einen schwachen (Aneurin 0,05) oder stärkeren (Lactoflavin 0,01) hemmenden Einfluß auf das Wachstum erkennen, wogegen Nikotinsäureamid (0,05) die Keimung und damit das Wachstum fast ganz verhinderte. — *Hämoglobin* erzeugte eine mäßige Wachstumshemmung, während *Chlorophyll* zu einer stärkeren Hemmung führte, besonders unter Belichtung, wie zu erwarten war. Ein Leberextrakt verhinderte jedes Wachstum.

Bemerkenswert an unseren Versuchen erschien uns nun, daß einzig Schilddrüsensubstanz imstande war, die Wirkung des Serpasils aufzuheben. Darf man hieraus schließen, daß beide Substanzen in der Zelle am selben Ort, aber antagonistisch angreifen? Klinische Erfahrungen könnten eine solche Auffassung unterstützen. Sie wurden bisher aber als vorwiegend zentrale Wirkung auf das Nervensystem gedeutet (Herabsetzung des Sympathikotonus mit Steigerung des Tonus der parasympathischen Zentren). Wir möchten aber eher annehmen, daß außerdem oder vorwiegend eine periphere Wirkung vorliegt, welche an der einzelnen Körperzelle angreift. Jedenfalls darf man aus den Versuchen schließen, daß die Wirkung des Serpasils in den Pflanzenwachstumsversuchen nichts mit der sympathikolytischen Wirkung zu tun hat, welche andern Rauwolfiaalkaloiden im Gegensatz zum Serpasil zukommt. Es wäre dann ja auch unverständlich, wie das sympathikolytisch wirksame Ergotamin die Serpasilwirkung aufheben könnte.

Von allgemeinerem theoretischem Interesse erscheint uns außerdem die Feststellung, daß ein Sympathikotonicum wie Benzedrin das Wachstum vollständig verhindert, während ein Sympathikolyticum, Ergotamin, wie ein Parasympathikomimeticum, Prostigmin, das Wachstum nicht gerade anregt, aber auch nicht wesentlich hemmt. Man kann daraus schließen, daß die fördernde Wirkung auf das Wachstum durch Schilddrüsensubstanz nicht nur auf einem ergotropen Effekt, sondern weitgehend auf einer trophotropen Wirkung beruht.

Basel, Rheinsprung 5. AUGUST MEYER.

Eingegangen am 2. Juli 1955.

[1]) Ther. Umschau **9**, 183 (1955).

Zur chromatinfreien Zytoplasmateilung.

Kernlose Zellfragmente, die noch über eine Zeitspanne zu Stoffwechsel- und Funktionsleistungen befähigt sind, können aus geeigneten Objekten experimentell durch Entfernung des Zellkerns erhalten werden [Alge Acetabularia nach HÄMMERLING[1]), Amöbe, z. B. nach BRACHET[2])]. Nach M. ALBRECHT[3]) kann die Bildung der kernlosen Erythrozyten der Säugetiere im Knochenmark durch Ausstoßung des Kerns aus den kernhaltigen Erythroblasten vor sich gehen. Eine dritte Möglichkeit der Bildung kernfreien Zytoplasmas ergibt sich aus einer besonderen Störung der Zellteilung, bei der das Kernmaterial während der Mitose in einer Zellhälfte verbleibt und chromatinfreies Plasma, in vergleichbarer Größe wie bei einer unbeeinflußten Teilung, sich abschnürt. Anhaltspunkte für die Existenz dieser Teilungsform wurden von M. ALBRECHT[4]) an Promyelozyten des Knochenmarks unter der Einwirkung von Demecolcin, von H. GROPP[5]) an Zellen des Mäuse-Ascites-Tumors mit N-Methylcolchicamid und 4′-Aza-3,4-benzpyren erhalten. Bei der Prüfung der Einwirkung verschiedener hormonaler Faktoren (Adrenochrom, Testosteron, Diäthylstilböstrol) auf lebende Kulturen von Hühnerfibroblasten konnten wir neben zahlreichen anderen Störungen des Mitoseablaufs auch das Phänomen der chromatinfreien Zytoplasmateilung in allen Einzelheiten beobachten. Es ergab sich eine weitgehende Übereinstimmung mit den Feststellungen von M. ALBRECHT[4]) an Promyelozyten. Von besonderem Interesse ist es, daß der kernlose Plasmateil in seinem Formverhalten sich wie das Plasma bei einer normalen Mitose verhält, d. h., nach der starken Bewegung während der Teilung sich in die typische Spindelform des Fibroblasten verwandelt. In diesen „Zellen" ohne Kern sind zahlreiche Mitochondrien erkennbar. In ihrer Bewegung verhalten sich diese Gebilde wie kernhaltige Fibroblasten; diese Vorgänge wurden im Zeitrafferfilm festgehalten. Unabhängig vom Zellkern ist also ein Zytoplasma mit Mitochondrien zur Ausbildung eines formkonstanten Interphaseplasmas befähigt. Durch die technischen Möglichkeiten der Gewebezüchtung begrenzt sich die Dauer der Beobachtung dieser kernlosen Zellen auf 24 Std, so daß wir über ihre Lebensdauer noch keine Aussage machen können. Ergänzend zu früheren Diskussionen über die Inaktivierung der Zellatmung während und ihrer Reaktivierung nach der Zellteilung[6]) seien noch Befunde von LUDFORD[7]) aus dem Jahre 1936 zitiert, die leider bisher übersehen worden waren. LUDFORD fand bei Einwirkung von Methylenblau auf Gewebekulturen eines Mäuse-Karzinoms eine selektive Reduktion des Farbstoffs zur Leukoform in sich teilenden Zellen. Wir erhielten inzwischen analoge Ergebnisse bei Fibroblasten. Die hier beschriebenen mitochondrienhaltigen, kernlosen Zytoplasmen erscheinen uns von besonderem Wert für die Frage der Reaktivierung der Mitochondrien nach der Zellteilung; sie demonstrieren zusätzlich die Bedeutung der Mitochondrien und damit der Zellatmung und Energieproduktion für die Formkonstanz und Formänderung von Zellen[8]), [9]).

Institut für Experimentelle Krebsforschung der Universität, Heidelberg. HANS LETTRÉ und WILHELMINE SIEBS.

Eingegangen am 13. Juli 1955.

[1]) HÄMMERLING, J.: Roux' Arch. **131**, 1 (1934).
[2]) BRACHET, J.: Experientia **6**, 294 (1950).
[3]) ALBRECHT, M.: Acta haematol. **6**, 83 (1951).
[4]) ALBRECHT, M.: Z. Krebsforsch. **60**, 16 (1954).
[5]) GROPP, H.: Z. Krebsforsch. **60**, 9 (1954).
[6]) LETTRÉ, H.: Naturwiss. **38**, 490 (1951); **41**, 306 (1954).
[7]) LUDFORD, R. J.: Arch. exper. Zellforsch. **17**, 339 (1935); **18**, 426 (1936).
[8]) BIERLING, R.: Protoplasma **44**, 299 (1954).
[9]) LETTRÉ, H., u. A. SCHLEICH: Protoplasma **44**, 314 (1954).

Über den Gesamtflavonol- sowie den Rutingehalt verschieden alter Blätter bei Fagopyrumarten.

Im Rahmen von Untersuchungen über die Biogenese von Flavonen wurden unter anderem verschieden alte und verschieden inserierte Blätter und die Infloreszenz von Fagopyrumarten untersucht. Versuchspflanzen waren *Fagopyrum*

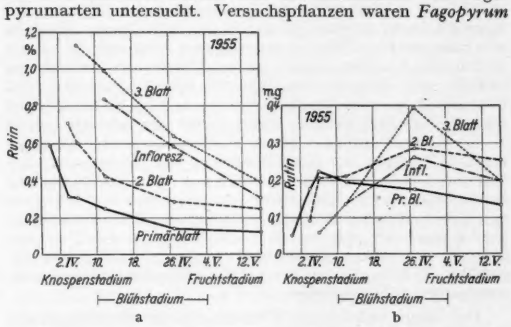


Fig. 1 a u. b. Der Rutingehalt verschieden alter Blätter und der Infloreszenz von Fagopyrum esculentum. a Bezogen auf Frischgewicht. b Bezogen auf ein Blatt bzw. eine Infloreszenz.

esculentum MOENCH und *Fagopyrum tartaricum* GÄRTNER, die in Komposterde im Gewächshaus herangezogen wurden und deren Ernte jeweils um 10.00 Uhr erfolgte. Als Bezugsgröße diente einerseits das Frischgewicht, andererseits die zur Untersuchung benutzte Anzahl von Blättern. Die Bestimmung des Gesamtflavonols sowie des Rutins erfolgte in der von NÖLL (Diss. Hamburg 1955) beschriebenen Art.

Wie Fig. 1a zeigt, ist der Rutingehalt, bezogen auf Frischgewicht, bei jeder Inserierung im kleinen, jungen Blatt stets am größten, um dann mit weiterer Entwicklung des Blattes ständig abzufallen. Die Menge Rutin im Einzelblatt aber steigt bis zu einem Maximum, um dann wieder zu fallen (Fig. 1b). Je später also ein Blatt an der Pflanze gebildet wird, desto höher liegt sein Rutingehalt, auf sein Frischgewicht bezogen, und desto höher liegt auch das Maximum der pro Blatt berechneten Rutinmenge. So enthält das letzte vor der Blüte

gebildete Blatt bei beiden Fagopyrumarten fast doppelt soviel Rutin wie das Primärblatt.

Die gleichzeitig durchgeführten Bestimmungen des Gesamtflavonolgehaltes ergaben Kurven, die gleichsinnig verliefen. Vergleicht man allerdings das Verhältnis Gesamtflavonol: Rutin bei alten Blättern mit dem von jungen Blättern, so fällt auf, daß der Rutinanteil am Gesamtflavonolgehalt beim alten Blatt stets kleiner als beim jungen Blatt ist (Tabelle 1). Im Laufe der Vegetation also verschiebt sich das Verhältnis Gesamtflavonol : Rutin zugunsten des Gesamtflavonols. Ob es sich dabei um eine vermehrte Bildung der Nebenglykoside bzw. des Quercitins handelt oder ob es sich um einen erhöhten Rutinabbau handelt, kann noch nicht entschieden werden.

Tabelle 1. *Gesamtflavonol und Rutin in verschieden alten Blättern (alt—jung) verschiedener Aussaaten bei Fagopyrum tartaricum.*

Ernte und Entwicklungszustand 1955	Gesamtflavonol (g-%)		Rutin (g-%)		Gesamtflavonol: Rutin	
	alt	jung	alt	jung	alt	jung
23.3. Beginnende Blüte	0,397[a])	1,106[d])	0,279	0,855	1,4:1	1,3:1
15.4. Knospenstadium	0,297[b]) 0,568[c])	1,838[e])	0,106 0,298	1,556	2,8:1 1,9:1	1,2:1
18.4. Vollblüte	0,297[b]) 0,410[c])	1,548[e])	0,095 0,180	1,123	3,1:1 2,3:1	1,4:1
20.4. Vollblüte	0,450[a])	1,304[d])	0,220	0,874	2,0:1	1,5:1

[a]) Primärblatt und 2. Blatt, [b]) Primärblatt, [c]) 2. Blatt, [d]) 5. und 6. Blatt, [e]) 5. Blatt.

Bei *Mentha piperita* wurden ähnlich angelegte Versuche durchgeführt, über die an anderer Stelle berichtet wird.

Staatsinstitut für Angewandte Botanik, Hamburg 36.

Ernst-Dietrich Ahlgrimm.

Eingegangen am 22. Juni 1955.

Eisenaustausch zwischen Proteinen; Modellversuche zur Eisenresorption und -speicherung im Tierkörper *).

Seit den Untersuchungen von Heubner[1]) und Starkenstein[2]) ist sichergestellt, daß Säugetiere und der Mensch nur Eisen(II)-ionen enteral zu resorbieren vermögen. Versuche mit radioaktivem $^{59}Fe^{2+}$ haben ergeben, daß sich das Eisen in den Mucosazellen, besonders des Duodenums, zeitlich anhäuft[3]) und dadurch die Eisenresorption gesteuert wird (Mucosablock). Als Speicherform wurde von Granick[4]) das Eisen(III)-proteid Ferritin erkannt, das sich aus Apoferritin in der Darmschleimhaut bildet und daraus kristallisiert isolieren läßt. Für die Remobilisierung des Eisens aus dem Ferritinspeicher wird die Umkehrung der Ferritinbildung durch fermentative Reduktion von gebundenem 3-wertigem zu ionarem 2-wertigem Eisen angenommen. Dieses werde ins Blut abgegeben[5]), dort oxydiert und im Sinne der Beobachtungen von Schade, Reinhart und Levy[6]) mit β_1-Serumglobulin (Transferrin) zu Eisen(III)-siderophilin, dem Eisentransportprotein, vereinigt.

Der bisher unbekannte Mechanismus der physiologischen *Ferritinbildung* findet sein Modell in der von uns[7]) beschriebenen, zellmöglichen Synthese dieses Eisen(III)-komplexes aus Eisen(II)-ionen, Apoferritin und Luftsauerstoff in Bicarbonat-Kohlendioxyd-Puffer vom p_H 7,2. Es wurde nun weiter gefunden, daß das komplex gebundene Ferritin-Eisen im p_H-Bereich von 5,5 bis 7,5 nicht nur durch das unphysiologische Dithionit[8]), sondern auch durch überschüssige Mengen biologischer Reduktionsmittel wie Ascorbinsäure, Glutathion und Dihydrocodehydrase I unter Abspaltung von Eisen(II)-ionen, die wir als α,α'-Dipyridylkomplex abgefangen haben, reduziert wird. Die *Reduktionsgeschwindigkeit*, spektrophotometrisch gemessen an der zeitlichen Zunahme von α,α'-Dipyridyl-eisen(II), nimmt in der angegebenen Reihenfolge ab (Tabelle 1). Dies ergänzt Befunde von S. Tanaka[9]), nach denen die magnetische Suszeptibilität von Ferritinlösungen sehr langsam auch in Anwesenheit von Xanthinoxydase + Methylenblau und von reduzierter Diaphorase durch Freilegen von Eisen zunimmt. Daß die Geschwindigkeit der Eisenreduktion mit steigender Molekelgröße des reduzierenden Agens rasch absinkt, deutet darauf hin, daß für die *physiologische Ferritinspaltung* niedermolekulare Reduktionsmittel vor den höhermolekularen hydrierenden Systemen den Vorrang haben dürften. Nach maximaler Bildung in der Darmschleimhaut nimmt deren Ferritingehalt innerhalb 5 Tagen wieder zum Normalwert ab[4]). Die Halbwertszeit der reduktiven Eisenabspaltung durch in der Darmwand angereicherte Ascorbinsäure[10]) beträgt hiermit übereinstimmend 4 Tage.

Tabelle 1. *Halbwertszeiten τ der reduktiven Eisenabspaltung aus Ferritin mit verschiedenen Reduktionsmitteln.*

Reduktionsmittel	Molgewicht	Äquivalente je Atom Fe	τ gef. in Stunden
Natriumdithionit (z. A. Merck)	174	70*)	0,025
L-Ascorbinsäure (Merck) . . .	176	70	96
Glutathion (Hoffmann-La Roche	289	70	310
Diphosphopyridinnucleotid, hydriert (C. F. Boehringer) . .	800	70*)	610

*) Ber. für 100%iges Präparat. — *Ansatz:* 40 γ Ferritin entsprechend 8 γ Fe/1 cm³ Acetatpuffer (p_H 5,5) + 50 γ α,α'-Dipyridyl + Reduktionsmittel. — *Gemessen:* $\log I_0/I$ von gebildetem Tri-(α,α'-dipyridylo)-eisen(II) in Abhängigkeit von der Zeit.

Versuchsanordnung: Man füllt einen Cellophanschlauch mit 5 cm³ 0,5%iger dialysierter, wäßriger Ferritinlösung, fügt dazu 17 mg L-Ascorbinsäure, umgibt das System mit einer zweiten Cellophanmembran, die 100 mg β_1-Globulin (Siderophilin) aus Serum[11]) in 10 cm³ einer Lösung von Natriumhydrogencarbonat (19 mg $NaHCO_3$/Liter CO_2-freies Wasser) enthält, und stellt das Ganze in eine entsprechend konzentrierte Natriumbicarbonatlösung. Die zweite Dialysierkammer dient dazu, eine geeignete Konzentration an Siderophilin aufrechtzuerhalten, ohne die Pufferkapazität des Systems beeinträchtigen zu müssen. — *Versuchsergebnis:* 12 Std nach Dialysebeginn läßt sich aus dem ursprünglich Siderophilin enthaltenden Schlauchteil durch Dialyse gegen Wasser und Gefriertrocknung *Eisen(III)-siderophilin* mit dem charakteristischen Spektrum [λ_{max} 460 mμ[6])] und einem Gehalt von 0,128% Fe rein isolieren, der der latenten Bindekapazität des Transferrins[12]) entspricht. Durch diesen Versuch, der entsprechend im 20. Teil der Zeit auch mit Natriumdithionit in 0,01 m Acetatpuffer vom p_H 5,5 ausfällt, ist ein *Eisenaustausch* zwischen zwei Proteinen in vitro verwirklicht worden, wie er auch in vivo verlaufen dürfte.

Anmerkung bei der Korrektur: Im J. of Biol. Chem. **213**, 147 (1955) haben A. Mazur, S. Baez und E. Shorr beschrieben, daß Ferritin durch SH-Systeme reduziert und das in Anwesenheit von Leberschnitten gebildete Fe^{2+} auf Siderophilin übertragen werden kann.

Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie.

Hans-Joachim Bielig und Ernst Bayer.

Eingegangen am 23. Juni 1955.

*) Herrn Professor Dr. Alfred Kühn zum 70. Geburtstag gewidmet.

Zur Chemiedozenten-Tagung in Kiel am 14. Februar 1955 angemeldet und am 3. Juni vorgetragen.

[1]) Ther. Mh. **27**, 44 (1912). — Z. klin. Med. **100**, 675 (1924).

[2]) Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. III/2, S. 682. Berlin: Springer 1934.

[3]) Hahn, P. F., W. F. Bale, J. F. Ross, W. M. Balfour u. G. H. Whipple: J. of Exp. Med. **78**, 169 (1943).

[4]) Granick, S.: J. of Biol. Chem. **164**, 737 (1946).

[5]) Gilman, T., u. A. C. Ivy: Gastroenterol [Baltimore] **9**, 162 (1947).

[6]) Schade, A. L., R. W. Reinhart u. H. Levy: Arch. of Biochem. **20**, 170 (1949).

[7]) Bielig, H.-J., u. E. Bayer: Naturwiss. **42**, 125 (1955).

[8]) Granick, S., u. L. Michaelis: J. of Biol. Chem. **147**, 91 (1943).

[9]) J. of Biochem. **37**, 129 (1950).

[10]) Neuweiler, W.: Z. Vitaminforsch. **14**, 32 (1943).

[11]) Das Präparat verdanken wir Herrn Professor Dr. H. E. Schultze von den Behring-Werken A.G., Marburg a.d. Lahn.

[12]) Laurell, C. B.: Acta physiol. scand. **14**, Suppl. 46 (1947).

Influence of the Water Content on the UV-Sensitivity of DNA and its Bearing on Biological UV-Effects.

Recently it was reported[1]) that drying of cells causes an increase of the rates of uv-induced mutation and killing in

the bacterium *Serratia*. A possible explanation was seen in a change in the DNA of the cells due to the lower water content. Such structural changes are possible on the basis of the current DNA model[2]) (e.g. contraction of the helix), and there was some indication for their influence on uv-effects by the observation of gelation by uv in dry, but not in dissolved DNA[3]). To test this hypothesis DNA was irradiated in different relative humidities (r. h.) and the gelation measured.

0·03 ml. of a solution of 5 mg. DNA*) in 3 ml. dist. H_2O was spread on a glass plate (25 × 15 mm.) and dryed. The DNA-films were uv-irradiated (254 mμ) after remoistening them in quartz covered chambers over salt solutions yielding different r. h. Then the plates were shaken in 5 ml. of 1·17% NaCl-solution for 30 min. and the amount of DNA-gel determined by measurement of the transmission of the supernatant at 260 mμ. The gelation increased as a one-hit curve with dose. At uv-doses of 0 to 40 sec (260 ergs/mm²) the transmission had increased from 72 to 90%. The rate of gelation (increase with dose) was influenced by the r. h. in a similar manner as the rates of mutation and killing of the bacteria.

Rates (relative to 97·5% r.h.)	33%	40%	50%	75%	97·5% r. h.
of gelation	22·1	5·7	3·7	—	1
of s-mutation	21	—	4·2	2·8	1
of killing	24	—	4·9	2·3	1

Thus, between 50 and 30% r. h. a structural change seems to occur in DNA in vitro and in vivo which is accompanied by an increased uv-sensitivity of the dehydrated form. As special tests showed, the absorption of a DNA-film at 260 mμ increased only about 1·25 times from 97·5 to 33% r. h. Therefore, the more than 20 fold increase of the uv-effects must be due mainly to a higher chance of energy transfer from the absorbing to the reacting groups in dry DNA, e.g. from the rings to the H-bridges of the bases, or along the nucleotide chain.

Influences of external factors on the effect of irradiation are often taken as proofs for "indirect" action, i.e. participation of diffusing induced mutagens or poisons. It is true that the influence of H_2O or O_2 content on x-ray effects may be due, in part at least to the role of active ionization products of H_2O in the cell. However, the "protection" against uv by water studied here can be understood fully by a structural change in the uv-absorbing and mutating DNA without indirectness "in space". If diffusion processes are present a "dilution" effect should be observed in addition to the "structural" effect of water. The theory of indirect radiation action[4]) calls for an increase of the irradiation efficiency about proportional to the concentration of the "poison" molecules. Since the solvent of those molecules in the cell is presumably water an increase of the uv-effects at least reversely proportional to the r. h. is to be expected by drying, e. g. 1:3 for 97,5: 33% r. h. Because the structural effect of 1:20 is well established by the in vitro observations, and no additional increase of the biological effects was found (which should yield a total increase of about 1:3 × 20 = 1:60), the indirect action in uv-induced mutation and killing in Serratia cannot be considerable. The sites of the hit and the gene seem not to be bridged by diffusing energy carriers but seem to form a common macromolecular structure.

The observed similarity of gelation, mutation, and killing points to a common first reaction step by a uv-quantum in DNA, e.g. the breaking of H-bonds. In the case of gelation then, new cross bridges could be formed at the contact points of DNA fibers. In the chromatin, tautomeric changes in pairs of bases could follow[5]). If the life time of the tautomeric state is long enough to survive to the next gene duplication "wrong" bases would be incorporated into the daughter chains. The "premutation" (broken H-bonds, later the tautomeric state) would be turned to the "perfect" mutation (changed sequence of bases). The life time of the premutation is influenced by the milieu as shown by the "reversions" resulting from post-treatment with light, temperature, chemicals etc. KILLING could be caused by such changes in the DNA which are more deleterious to reproduction, or by similar processes in non-genetic RNA.

The work was supported by the American Cancer Society, recommended by the Commitee on Growth, by the National Institutes of Health, U.S. Public Health Service, and by the Atomic Energy Commission.

Department of Zoology, Columbia University, New York.
REINHARD W. KAPLAN.

Eingegangen am 25. Juni 1955.

*) Highly polymerized DNA of Mytilus was kindly provided by Dr. J. BARTON, Zoology Dept., Columbia University.

[1]) KAPLAN, R. W.: Naturwiss. **42**, 184 (1955).
[2]) JACOBSON, G.: Nature [London] **172**, 666 (1953).
[3]) SETLOW, R., and B. DOYLE: Biochem. et Biophysica Acta **12**, 508 (1953).
[4]) ZIRKLE, R. E., and C. A. TOBIAS: Arch. Biochem. a. Biophysics **47**, 282 (1953). — SIX, E.: Z. Naturforsch. **9b**, 265 (1954).
[5]) WATSON, J. D., and F. H. C. CRICK: Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol. **18**, 123 (1953).

Die Wirkung von Röntgenstrahlen auf den O_2-Verbrauch des Myzels von Allescheria boydii 1699.

Ionisierende Strahlen stören den Ablauf der Enzymreaktionen in vivo und in vitro. Besonders strahlenempfindlich sind die Thiol-Enzyme[6]). Über das Ausmaß der Schädigung, die das Cyclophorasesystem durch ionisierende Strahlen erleidet, bestehen zum Teil widersprechende Befunde. Mäuseleberschnitte zeigen bei Applikation steigender Röntgenstrahlendosen (100 bis 300 kr) zunächst einen steilen Abfall der Atmungsgröße auf 15% des Ausgangswertes; weitere Dosissteigerung (bis 1000 kr) beeinflußt diese „Restatmung" nicht[1]). Gegensätzlich verhält sich bestrahltes Pflanzengewebe (Kartoffelknolle); bei ihm ist der O_2-Verbrauch nach der Röntgenbestrahlung ($\leq$ 800 kr) erhöht[4]). Das unterschiedliche Verhalten des Q_{O_2} von röntgenbestrahltem tierischem oder pflanzlichem Gewebe veranlaßte uns, diese Frage an dem biotinbedürftigen Ascomyceten Allescheria boydii 1699*) zu untersuchen.

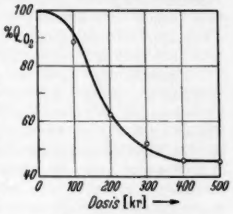


Fig. 1. O_2-Aufnahme des röntgenbestrahlten Myzels von Allescheria boydii 1699 in Prozent der unbestrahlten Kontrolle. (0,05 M Phosphatpuffer; 25°C).

Wir verwendeten 8 Tage altes, bei 25° C gewachsenes Myzel als Testobjekt. Zwölf etwa 1 cm² große Myzelstücke wurden nach mehrmaligem Spülen in Aq. bidest. in 0,9%ige NaCl-Lösung zur Bestrahlung verbracht. Zwei dieser Stücke dienten als Kontrolle; die übrigen wurden in 5 Gruppen zu je 2 Myzelien einer einmaligen Bestrahlung von 100, 200, 300, 400 und 500 kr (frei in Luft) ausgesetzt. Bestrahlung: 180 kV, 200 mA, Filter 2,5 mm Al-Gleichwert, Fokus-Objekt-Abstand 14 cm, Dosisleistung 1810 r/min. Während der Bestrahlung lagen die Myzelstücke flach ausgebreitet in PETRI-Schalen. Die Untersuchung erfolgte in der WARBURG-Apparatur (0,05 M Phosphatpuffer, p_H 7,0, 25° C) unmittelbar nach der Bestrahlung. Zur Auswertung wurde der Q_{O_2} der bestrahlten Myzelien in Prozent, bezogen auf die unbestrahlten Kontrollen, im Koordinatennetz eingetragen. — Zu Vergleichszwecken prüften wir in einer gleichartigen Versuchsanordnung den Q_{O_2} von Allescheria-Myzelstücken, die 10 min auf 100° C erhitzt und nach dem Abkühlen in das Suspensionsmedium der Atmungsgefäße gebracht worden waren.

Die Atmung wird nach 100 kr nur wenig verändert (Fig. 1). Besonders stark nimmt der Q_{O_2} im Bereich zwischen 100 und 300 kr ab; etwa $^1/_3$ der gesamten Atmungshemmung liegt zwischen 100 und 300 kr. Eine Erhöhung der Strahlendosis über 300 kr verändert diese „Restatmung" nicht mehr wesentlich. Bezogen auf das unbestrahlte Myzel, wird der Q_{O_2} um 55% gesenkt. — Die durch Hitze abgetöteten Myzele hatten einen O_2-Verbrauch von 2 bis 3% der unbehandelten Kontrollen. Unsere Befunde zeigen beim Vergleich mit den an tierischem Gewebe erzielten Ergebnissen[1]) eine grundsätzlich gleichartige Reaktionsweise hinsichtlich des O_2-Verbrauches bei deutlichen quantitativen Unterschieden. Die Enzyme des Krebszyklus erweisen sich unter den Versuchsbedingungen als relativ strahlenresistent. Die Größe der „Restatmung" differiert bei beiden Gewebearten und beträgt beim Lebergewebe nur $^1/_3$ des bei Allescheria boydii gefundenen Wertes.

Es ist schwer möglich, die auffallend hohe „Restatmung" als Ausdruck eines enzymatisch regulierten O_2-Verbrauches zu deuten, da derart große Strahlendosen die Apofermente irreversibel schädigen[2]),[3]). Für die Größe der „Restatmung"

werden nichtenzymatische, physiko-chemische Reaktionen mitbestimmend sein.

Physiologisch-Chemisches Institut (Direktor: Prof. Dr. Dr. E. Strack) und Röntgeninstitut (komm. Direktor: Doz. Dr. med. habil. W. Oelssner) der Universität, Leipzig.

Dietrich Mücke und Adolf Morczek.

Eingegangen am 18. Juni 1955.

*) Herrn Prof. Dr. G. G. Villela (Rio de Janeiro) danken wir für die Überlassung des Pilzstammes.

[1]) Aurand, K., u. H. Pauly: Z. Naturforsch. 9b, 506 (1954).
[2]) Barron, E. S. G., S. Dickman, J. A. Muntz u. P. Singer: J. Gen. Physiol. 32, 537 (1949).
[3]) Pearson, W. N., J. P. Owens, G. W. Hudson u. W. J. Darby: Amer. J. Physiol. 173, 120 (1953).
[4]) Sussman, A. S.: J. Cellul. a. Comp. Physiol. 42, 273 (1953).
[5]) Wels, P.: Forsch. u. Fortschr. 26, 309 (1950).

Die Bedeutung von Kern und Plasma bei der Abtötung des Drosophila-Eies durch Röntgenstrahlen.

Die bei partieller Röntgenbestrahlung noch ungefurchter, nämlich 10 bis 20 min alter Drosophila-Eier gewonnenen Dosiseffektkurven können dazu dienen, die relative Bedeutung von Kern und Plasma für die Strahlenabtötung des Eies quantitativ zu erfassen und die durch die Strahlen bewirkten letalen Vorgänge aufzuklären und zu vergleichen.

Bestrahlung *vorderer*, d.h. kernhaltiger Eihälften mit steigenden, durch Verändern der Bestrahlungsdauer variierten Dosen ergab für die Eiabtötung eine Dosiseffektkurve, die hinsichtlich Form, Anstieg und Halbwertsdosis praktisch mit der bei Totalbestrahlung von Eiern desselben Alters erhaltenen Kurve übereinstimmt. Beide Kurven verlaufen im semilogarithmischen Raster annähernd geradlinig, also ähnlich wie die theoretische Eintrefferkurve, weichen von ihr allerdings im Bereich niedriger Dosen offenbar systematisch im Sinne eines Defizits ab. Bestrahlung *hinterer*, d.h. kernfreier Eihälften lieferte eine quantitativ und qualitativ abweichende Dosiseffektkurve. Ihre Halbwertsdosis liegt 182mal höher als die der Kurve der Vorderhälftenbestrahlung. Sie verläuft bei semilogarithmischer Darstellung über $D/D_{\frac{1}{2}}$ etwa bis zum 50%-Wert, ähnlich wie die bei Total- und Vorderhälftenbestrahlung erhaltenen Kurven, annähernd geradlinig, dann aber stark aufwärts gekrümmt und erreicht bereits bei ungefähr 1,75facher Halbwertsdosis den 99%-Wert, während die Kurven der Total- und Vorderhälftenbestrahlung (extrapoliert) den 99%-Wert erst bei etwa 6facher Halbwertsdosis erreichen.

Die praktische Gleichheit der Dosiseffektkurven einschließlich ihrer Halbwertsdosen bei Total- und Vorderhälftenbestrahlung zeigt, daß die Abtötung 10 bis 20 min alter Eier durch Totalbestrahlung fast ausschließlich einer Schädigung des Kernes zuzuschreiben ist. Daß allerdings auch eine Strahlenschädigung des Plasmas zum Eitod führen kann, dafür spricht die bei Hinterhälftenbestrahlung gewonnene Dosiseffektkurve.

Nun war aber bei Hinterhälftenbestrahlung eine Streustrahlenwirkung auf den durch Blei vor direktem Strahleneinfall geschützten hochempfindlichen und daher schon durch relativ kleine Streustrahlendosen zu schädigenden Kern auch bei der besten verwendeten Methode nicht vollkommen ausgeschaltet. Das ist auch grundsätzlich nicht möglich. Demnach könnten vielleicht die erhaltenen Abtötungsraten ausschließlich auf einer Kernschädigung durch Streustrahlen beruhen. Dann müßte aber die Dosiseffektkurve der Hinterhälftenbestrahlung linear wie die der Vorderhälftenbestrahlung verlaufen, da anzunehmen ist, daß die den Kern erreichende Streustrahlendosis proportional zu der in die Hinterhälfte eingestrahlten Strahlendosis steigt. Die Kurve verläuft jedoch anders. Sie ist daher wenigstens zum Teil der Strahlenwirkung auf das behandelte Plasma selbst zuzuschreiben. Welche Gestalt und Halbwertsdosis die Dosiseffektkurve einer reinen Plasmabestrahlung, also ohne eine in unsere Hinterhälftenkurve mit eingegangene Streustrahlenwirkung auf den Kern, haben würde, ist nicht sicher bekannt. Somit kann über das wirkliche Verhältnis der Strahlenempfindlichkeit von Kern und Plasma vorerst nur ausgesagt werden, daß es bestimmt größer als 182:1 ist, d.h. größer, als die bei Vorderhälften- bzw. Hinterhälftenbestrahlung gefundenen Halbwertsdosen aussagen. Jedenfalls aber hat die Plasmakurve, wie aus der besonderen Form der Hinterhälftenkurve hervorgeht, einen anderen Charakter als die annähernd lineare Dosiseffektkurve der Vorderhälftenbestrahlung, die als Kernkurve gelten kann. Hieraus ist zu schließen, daß die zum Eitod führende Strahlenwirkung auf Kern und Plasma wesentlich verschieden ist.

Bei der Abtötung durch Vorderhälftenbestrahlung handelt es sich offenbar um die Folge einer Kernschädigung, der ein einfaches Treffergeschehen im Sinne der Treffertheorie zugrunde zu liegen scheint, hauptsächlich wahrscheinlich um die Auslösung von dominanten Letalmutationen durch je einen Treffer. Die durch Plasmabestrahlung bewirkte Abtötung hingegen dürfte auf einer zellphysiologischen Strahlenschädigung beruhen und sich treffertheoretisch schwerlich deuten lassen. Die Möglichkeit ist allerdings nicht ausgeschlossen, daß im Falle der Hinterhälftenbestrahlung die bei der Strahlenabsorption im Plasma auftretenden Primärvorgänge ihrerseits zu einer Schädigung des Kernes führen könnten, so daß also eine indirekte Strahlenwirkung vorliegen würde.

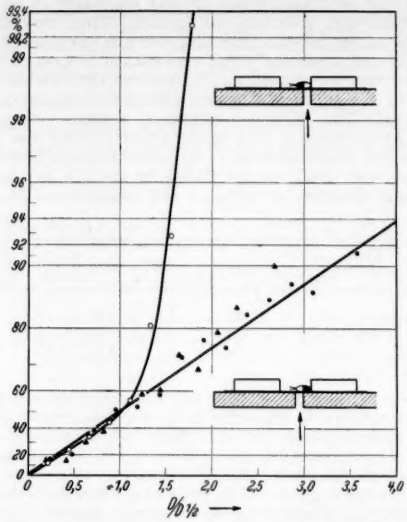


Fig. 1. Prozentsätze abgetöteter (nicht geschlüpfter) Drosophila-Eier nach Röntgenbestrahlung ihrer vorderen bzw. hinteren Hälften. Bestrahlungsbeginn 10 min nach Ende der 10 min dauernden Eiablageperiode. Eigewinnung siehe Ulrich[2]). 50 kV, 10 mA, Filter 1 mm Cellon, Gerät RT 100 von C. H. F. Müller, Hamburg. Abszisse (arithmetisch): Dosis/Halbwertsdosis. Ordinate (logarithmisch): Abtötungsprozentsätze, korrigiert auf Grund der in unbestrahlten Kontrollen nicht geschlüpften Eier (=6%). ●, ▲: Vorderhälften bestrahlt, zwei verschiedene Fokusabstände. ○: Hinterhälften bestrahlt. Die beiden schematischen Zeichnungen zeigen die Versuchsanordnung bei Vorderhälften- (unten) und Hinterhälftenbestrahlung (oben): die auf feuchtem dünnen Papier an der geradlinigen Kante eines Plexiglasplättchens orientierten Eier (mittlere Länge rund 0,5 mm) liegen mit ihren zu bestrahlenden Hälften über dem 0,25 mm breiten Spalt einer 0,5 mm dicken Bleiblende; Bestrahlung senkrecht von unten.

Über die mit Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft durchgeführten Versuche wird demnächst[1]) ausführlicher berichtet.

Zoologisches Institut der Universität, Göttingen.

Hans Ulrich.

Eingegangen am 8. Juni 1955.

[1]) Ulrich, H.: Biol. Zbl. 75 (1955).
[2]) Ulrich, H.: Dros. Inf. Serv. 27, 124 (1953).

Die Bedeutung der Homogenatviskosität für das Ausmaß der Gewebsatmung in Warburg-Apparaturen.

Die Faktoren, welche die Atmungsgröße von Gewebsbrei (gemessen im Warburg-*Gerät*) bestimmen, sind weitgehend bekannt und werden methodisch berücksichtigt, um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten. Neben den üblicherweise beachteten Größen (p_H, Ionenmilieu, Pufferkapazität, Gewebseinsatzmenge, Temperatur und Schüttelfrequenz) muß darüber hinaus in Sonderfällen noch die *Viskosität des Homogenates* Berücksichtigung finden; denn von einem bestimmten Wert an nimmt sie entscheidenden Einfluß auf die Größe des Sauerstoffverbrauchs, wie an Fig. 1 gezeigt wird.

Alle Homogenate (*1—7*) weisen gleiche Gewebskonzentration und p_H-Werte auf, sind aber in *unterschiedlich viskösem Milieu* suspendiert. Dessen teils sehr hohe Viskosität (s. Tabelle unter Fig. 1) ist durch geringe Zusätze von *Mucopolysaccharide*n (MPS) bedingt. Bei dem benutzten MPS handelt es sich um *Natrium-Hyaluronat*, das aus Nabelschnüren gewonnen, in *Krebs-Ringer*-Lösung (p_H 6,6) gelöst und gegen die gleiche Lösung dialysiert wurde. Die für die Zusätze herangezogene 2%ige Stammlösung besitzt eine relative Viskosität von 185 (gegenüber Wasser = 1, gemessen im Kapillarviskosimeter bei einer Schubspannung $\tau = 10{,}1$).

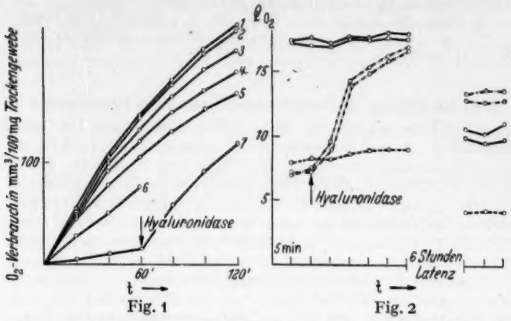


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. O_2-Verbrauch je 100 mg Trockengewebe als Funktion der Zeit. Natrium-Hyaluronat-Anteil in Milliliter und relative Viskosität der Suspensionsflüssigkeit für

Homogenat Nr.	1 + 2	3	4	5	6	7
Natrium-Hyaluronat-Anteil	—	0,25	0,50	1,00	1,75	2,50
Relative Viskosität	1	2,6	4,3	8,3	19,5	34,0

Fig. 2. Atmung von Hefe-Homogenat in Glukose-Ringer (für 5 min-Atmung). 1 ○—○—○ Homogenat ohne sonstige Zusätze; 2 ○-·-○-·-○ Zusatz visköser Mucopolysacch. Lös.; 3 ○----○----○ wie 2, doch nachträglich Hyaluronidase.

Je visköser das Homogenat, um so mehr ist der Sauerstoffverbrauch reduziert, im Extremfall (Homogenat 7) fast völlig aufgehoben. Nach Zusatz *mucolytischer Fermente*, die innerhalb weniger Minuten den Hauptanteil der Homogenatviskosität durch Depolymerisierung der MPS zum Schwinden bringen, steigt die Atmung in dem entsprechenden Homogenat stark an und gleicht bald derjenigen der Kontrollen (*1* und *2*). Nach einer Latenzzeit von einigen Stunden steigt der Sauerstoffverbrauch weiter an und übertrifft den der Kontrollen erheblich (Fig. 2). Es ist damit zu rechnen, daß die allmählich entstehenden Abbauprodukte der MPS nun als *Stoffwechselsubstrat* dienen.

Die *Atmungshemmung in viskösen Homogenaten* ist komplexer Natur: Einerseits kommt der Effekt sicherlich durch *Erschwerung* der *Homogenatdurchmischung* zustande, — ist also in dem Schüttelmechanismus der WARBURG-Methodik begründet —, andererseits sind aber wohl auch diffusionsmechanische Faktoren im Spiel.

Nicht nur durch *viskose Zusätze*, auch durch *höhere Gewebseinsatzmengen* können die Homogenate viskös werden. In all diesen Fällen scheint es geboten, bei Vergleichen und Bewertungen den mitgeteilten Ergebnissen Rechnung zu tragen.

Pathologisches Institut der Städtischen Krankenanstalt, Mannheim (Direktor: Prof. Dr. G. SCHALLOCK).

HEINRICH SCHMIDT-MATTHIESEN.

Eingegangen am 14. Mai 1955.

Selbstheilung und Sulfonamidtherapie im Kampf gegen die Bösartige Faulbrut der Honigbiene.

Seit Mitte der dreißiger Jahre ist es amerikanischen Forschern gelungen, für die Bekämpfung der Bösartigen Faulbrut (einer durch Bacillus larvae hervorgerufenen Brutkrankheit) zwei verschiedene Wege zu finden: der eine Weg ist die direkte medikamentöse Heilung der erkrankten Larven durch Sulfonamide, der zweite die Ausnutzung einer „erblichen Resistenz", genauer Pseudoresistenz, durch Züchtung „resistenter" Bienenstämme. Es handelt sich bei dieser Resistenz nicht um die Abwehr der Infektion von seiten der erkrankten Larve, sondern um das Entfernen der erkrankten Larven aus dem Brutnest von seiten der adulten Bienen (Putztrieb), also um eine rein hygienische Maßnahme. Gewisse Völker sollen durch einen außergewöhnlich ausgeprägten Putztrieb in besonderem Maße zu dieser Selbstheilung befähigt sein. Beide Möglichkeiten, Chemotherapie und Selbstheilung (Resistenz), werden aber heute in Amerika hauptsächlich vorbeugend angewandt, *erkrankte* Völker jedoch vernichtet, da die Sulfathiazolbehandlung infolge häufiger Rückfälle nicht befriedigte.

Im Dahlemer Institut wurde daher ein Behandlungsverfahren entwickelt, das durch Kombination sanitärer und hygienischer Möglichkeiten völlige Heilungssicherheit bietet. Die wichtigsten Momente des Verfahrens sind 1. Rettung der Brut durch Schlüpfenlassen im abgetrennten Honigraum. 2. Nach dem Schlupf Ausmerzen der Waben, die sonst ein Infektionsreservoir bedeuten würden. 3. Fütterung von Sulfathiazol und 4. Ausnutzung des Putztriebs zur Sicherung des Heilverfahrens.

Über den Putztrieb, seine Einsatzmöglichkeiten im Volk sowie über seinen Umfang herrschen keine genauen Vorstellungen; ich habe daher den Versuch gemacht, ihn als regulierendes Prinzip im gesunden und infizierten Volk quantitativ zu erfassen. (*Methodik:* tägliche Einzelkontrolle einer jeden Zelle des Brutnestes bei kleinen Völkern im Flughaus.) Dabei ergab sich, daß die durch den Putztrieb verursachte „Resistenz" *nicht* eine relativ selten auftretende Eigenart war, sondern jedem der Versuchsvölker in gleichem Maße zukam, solange es sich in günstiger biologischer Verfassung befand; sobald durch empfindlichen Nachwuchsmangel die harmonische Alterszusammensetzung der Völker gestört war, ließ die „Resistenz" nach. Diese sog. Resistenz stellte sich in meinen Versuchen als ein stark umweltlabiles Merkmal heraus — mithin als ein unverläßlicher Faktor im Kampf gegen die Seuche. Wie aus der amerikanischen Imkerliteratur hervorgeht, versagen die „resistenten" Völker (Königinnen) in der Praxis tatsächlich über kurz oder lang. Die Fähigkeit eines Volkes, den Putztrieb über lange Zeit zum Einsatz kommen zu lassen, scheint mir mit reduziertem Schwarmtrieb in Zusammenhang zu stehen.

Neben den erheblichen quantitativen Leistungen des Putztriebs wurden noch Besonderheiten gefunden, die den mechanischen Säuberungsakt wirksam fördern. Das „Entfernen" (remove) der Larven geschieht durch *Ausfressen* und nicht durch „Austragen", wie bisher vermutet. Ebenso werden die Schorf-enthaltenden Zellen größtenteils durch Auslecken gereinigt. (Der Schorf ist der eingetrocknete Rest der an Bösartiger Faulbrut eingegangenen Larve; er enthält ungeheure Mengen des Bac. larvae in der hochinfektiösen Sporenform.) Die in den Darmtrakt der adulten Biene gelangenden Sporen keimen in der Kotblase aus und gehen damit in die nichtinfektiöse Form über. Wir hätten im Fall der Bösartigen Faulbrut im Putztrieb eine mechanische und biologische Desinfektion großen Stils zu sehen.

Die quantitative Erfassung des Putztriebes im infizierten und sulfathiazolbehandelten Volk zeigte deutlich seine Grenzen und stellte gleichzeitig klar die Überlegenheit der chemotherapeutischen Behandlung heraus. Es handelt sich hierbei um eine echte Heilung von totaler Wirkung, während die sog. Resistenz, die im übrigen nur eine begrenzte Zeit wirksam ist, auf Kosten von Brutverlusten erreicht wird, die nach einer kontrollierten Infektion eine tägliche Höhe bis zu 50% (selten mehr) erreichen können. Die „Resistenz" hat außerdem den großen Nachteil, die Krankheit jahrelang zu maskieren, wenn sich ein Volk unter günstigen Umweltverhältnissen den Putztrieb in ausreichender Stärke erhalten kann. Das unerkannte Vorhandensein der Krankheit wird zur Gefahr für die übrigen Völker des Standes und der Umgebung. Von einem absoluten Wert der „Resistenz" kann infolgedessen kaum gesprochen werden. Die medikamentöse Heilung wird daher von mir bevorzugt; die Bedeutung der Selbstheilungskräfte (Putztrieb) ist aber im Zusammenwirken mit dem Medikament keineswegs zu unterschätzen.

Abteilung Bienenkunde des Instituts für Tierzüchtung und Haustiergenetik der Technischen Universität, Berlin-Dahlem.

ELISABETH SCHULZ-LANGNER.

Eingegangen am 15. Juli 1955.

Bemerkungen zum Netzbau von *Zygiella x-notata* (Cl.)[1] (Aranea).

Bei der mit der Kreuzspinne verwandten Radnetzspinne (Araneidae) *Zygiella x-notata* (Cl.) hat Wiehle Netzstruktur und -anfertigung beobachtet und geschildert[2]). Speziellere Strukturfragen hat Peters[3]) geklärt. Wiehle beobachtete wie auch Dahl[4]), der zuerst auf den fangfadenfreien Sektor im *Zygiella*-Netz hingewiesen hat, daß die Erstlingsnetze der Spinne Vollnetze ohne Sektor sind (Dahl beobachtete eine Ausnahme!). Wiehle zeigte, daß auch erwachsene Spinnen der Art Vollnetze bauen, wenn man sie veranlaßt, den Signalfaden weit aus der Netzebene herauszuziehen. Wiehle, der an Tieren in Glaskästchen beobachtete, daß sich bei den Pulli innerhalb zweier Wochen das Verhältnis von Vollnetz- zu Sektornetzbau von 12:1 nach 1:18 verschob, schloß aus seinen Untersuchungen (in denen er Kontrolltiere in engen Glasröhren am Netzbau verhinderte), „daß sich der Instinkt, das Netz vom *Zilla*-Typ (gemeint ist das sektorfreie Netz!) anzulegen, mit dem Wachstum der Tiere entwickelt, auch wenn die vorangehende Form des Instinktes in der Betätigung unterdrückt wird". Es sollte also hier ein Beispiel von Phylogenie im Netzbau einer Art vorliegen.

Ich habe *Z. x-notata*-Jungtiere vom Ausschlüpfen aus dem Kokon drei Monate lang in schmalen (1,4 cm ⌀) und weiteren (2,4 cm ⌀) Glasröhren gehalten, ähnlich wie das Wiehle (1927) tat, und bestätigen können, daß in den schmalen Röhren keine, in den breiteren aber zahlreiche Radnetze gebaut werden. Mit zunehmendem Alter der Tiere werden die Radnetze in den breiteren Röhren häufiger. Doch wurde das erste bereits am 4. Tag nach dem Schlüpfen beobachtet.

1. In den *engen Röhren* spinnen die Tiere eine Decke aus wirren Fäden, die sie ringförmig oder durch ein Oval oder selten durch mehrere Ringe übereinander versteifen. Am 6. Tag wurde zum erstenmal die röhrenförmige, beidseitig offene Warte angelegt. Die Tiere beuten in der Decke. Nicht selten wird über dem Boden der Glastube eine zweite Decke gesponnen, in der ebenfalls Beute gemacht wird. In den Decken finden sich Fangfäden anscheinend planlos verteilt. Etwa einen Monat nach dem Schlüpfen begann nahezu die Hälfte der Tiere mit dem Bau eines dichten Fadenstranges in der Röhrenmitte, in den Nahrungsreste eingelagert wurden. Der Strang wurde nach Zerstörung erneuert.

2. In den *breiteren Röhren* bauen die Spinnen: a) gleiche oder ähnliche Netzstrukturen (selten Fadenstrang) oder — b) von der Decke in den Tubenraum hinein schräge Fadenmatten oder — c) an der Decke befestigte Radnetze, Radnetze mit Sektor und Signalfaden bereits vor der ersten Häutung außerhalb des Kokons (Beispiel: Schlupf: 1. 2., Radnetz: 5. 2., 1. Häutung: 12. 2.) oder — d) Radnetzteile, die unter der Decke befestigt werden, — e) nach Zerstörung der Radnetze wieder diese oder aber Netze wie unter a) und b).

In den Glas*röhren* wurden *niemals Voll*netze ohne Sektor gebaut. Nach zwei Monaten aus den Röhren herausgenommen, bauten *alle* Tiere (auch die aus den schmalen Tuben) in Glas*kästchen* Radnetze mit Sektor. — Zahlreiche weitere Beobachtungen an Tieren in und an Holzrahmen und in Glaskästchen haben gezeigt, daß sowohl von Jungtieren als auch von Adulten Vollnetze ohne Sektor nur dort angelegt werden, wo Rahmen (z. B. auch Glaskästchen! Wiehles Versuchsanordnung I) den Tieren zur Verfügung stehen und dadurch die Möglichkeit gegeben ist, den Signalfaden mehr als 40° (Wiehle) aus der Netzebene herauszuziehen. In Erstlingsnetzen macht nun *Z. x-notata* dies viel häufiger[5]). Aber auch bei solchen Jungspinnen wird der sektorlose Vollnetzbau dort unmöglich, wo der Signalfaden zur Warte nicht so weit aus der Netzebene herausgezogen werden *kann*. Das ist aber in den Glastuben der Fall, in denen die Spinnen gezwungen sind, erst eine „Decke" zu verfertigen, unter der sie das Radnetz aufhängen und in der sie ihre Warte anlegen müssen. Dann *kann* der Signalfaden nur steil zur Netznabe führen, und so entstehen niemals Vollnetze. (In zwei Fällen wurden von Jungtieren — nach der 2. und 3. Häutung — Vollnetze auch dann noch gebaut, wenn sie aus einer Glasröhre in einen Glaskasten gesetzt wurden, obwohl sie bereits vorher mehrere Netze mit Sektor angefertigt hatten, ein Vorgang, den Wiehle niemals beobachten konnte.) — Daß *Zygiella x-notata* in natürlicher und künstlicher „Rahmen"-Umgebung mit zunehmendem Alter dazu neigt, weniger Voll- und mehr Sektornetze zu bauen, steht nach den Untersuchungen von Wiehle[1]) weiterhin fest, nicht aber lassen sich aus den Netzbauweisen der Spinne Schlüsse auf die Phylogenie des Netzbaues ziehen[6]).

Mainz, Zoologisches Institut der Universität (Direktor: Prof. Dr. H. Mislin).

Rudolf Braun.

Eingegangen am 2. Juli 1955.

[1]) Die Spinne wird in der Literatur vielfach *Zilla litterata* (Oliv.) oder *Zilla x-notata* (Cl.) genannt, so auch in den Arbeiten von Dahl, Wiehle und Peters.

[2]) Wiehle, H.: Z. Morph. u. Ökol. Tiere 8, 468 (1927); 15, 262 (1929).

[3]) Peters, H.: Naturwiss. 27, 777 (1939).

[4]) Dahl, F.: Vjschr. wiss. Philosoph. 9, I (84), II (162) (1885).

[5]) Von Dr. Wiehle in einer schriftlichen Mitteilung vom 20. 2. 55 bestätigt.

Über den Erbgang von Verhaltensmerkmalen bei Grillenbastarden.

G. Cousin zeigte, daß sich *Gryllus bimaculatus* De Geer (abgekürzt: B) und *G. campestris* L. (abgekürzt: C) leicht miteinander kreuzen lassen; die Hybriden sind fruchtbar. Beide Arten — *G. bimaculatus* stellte dankenswerterweise Frl. Cousin zur Verfügung — lassen sich züchten. Folgende vier Artunterschiede im Verhalten erwiesen sich als geeignet für den Versuch einer Erbganganalyse. 1. Der Kampf der Larven (typisch für beide Geschlechter von C). 2. Das Fühlerzittern während der Nachbalz (typisch für das Männchen von C). 3. Die Pendelbewegungen des Vorderkörpers bei der Kopulation (typisch für das Männchen von C). 4. Die Anstreichlaute vor Balzbeginn (typisch für das Männchen von B).

Ausgangspunkt war die Kreuzung eines B-Weibchens mit einem C-Männchen: $B \times C = BC = F_1$ (weiterhin das Weibchen stets zuerst genannt); daraus ergaben sich: $BC \times BC = F_2$ sowie die Rückkreuzungen $BC \times C = R_{II}$, $BC \times B = R_{Ia}$, $B \times BC = R_{Ib}$. Da die Weibchen Hunderte von Eiern legen, konnte nur ein beliebig ausgewählter Teil der Bastarde (meist etwa 30 bis 50 Stück) getestet und statistisch verwertet werden. Arbeitshypothese war, daß sich jedes der beachteten Merkmale in den Ausgangstieren homozygot einem autosomalen Genpaar zuordnen läßt.

1. Beim *Kampf der Larven* (untersucht nur bei Männchenlarven) sieht man: Fühlerpeitschen, mehr oder weniger starkes Mandibelspreizen und schließlich ein in der Intensität wechselndes Anspringen des Gegners. Die Arten unterscheiden sich quantitativ abgestuft: die B-Larven kämpfen entweder gar nicht oder nur mit geringer Intensität, die C-Larven dagegen sind äußerst kampflustig. Ich prüfte immer Larven des gleichen Stadiums an mehreren bestimmten Tagen zwischen zwei Häutungen. Die Reaktionsstärke läßt sich in vier wohldefinierten Intensitätsgraden bestimmen. Mit Hilfe eines Punktsystems war es dann möglich, den „Kampftrieb" zahlenmäßig zu fassen. Die Variationskurven greifen bei den Ausgangsarten nicht übereinander, sind deutlich voneinander getrennt. In F_1 ist das Merkmal unvollständig dominant verwirklicht; die Heterozygoten überschneiden sich stark mit den C-Homozygoten. In F_2 spalten die B-Phänotypen in gesicherter Übereinstimmung mit den Erwartungswerten heraus. Die Ergebnisse von zwei Rückkreuzungen (R_{II} und R_{Ib}) sprechen ebenfalls dafür, daß das Merkmal durch ein Genpaar bestimmt ist.

2. Auch im *Fühlerzittern des Männchens während der Nachbalz* unterscheiden sich C und B quantitativ: C-Männchen zittern häufig (Werte: 11 bis 136), bei B dagegen sieht man es überhaupt nicht oder sehr selten (Werte: 0 bis 7). Die F_1-Bastarde sind alle „Zitterer"; die Häufigkeit der Bewegung hält sich in dem für C kennzeichnenden Rahmen. Die statistische Auswertung spricht unter den gegebenen Bedingungen nicht gegen die Annahme, daß das Merkmal vollständig dominant ist. Nach den Befunden bei F_2 (typische Mendelspaltung) und bei einer Rückkreuzung (R_{Ib}; Aufspaltung 1,05:0,95) scheint es sich wiederum um einen monofaktoriellen Erbgang zu handeln.

3. Die *Pendelbewegungen des Vorderkörpers des Männchens bei der Kopulation* sind für C bezeichnend: Ausschlagen von Kopf (dabei nach oben-hinten gereckt) und Prothorax abwechselnd nach beiden Seiten. Dies Pendeln fehlt bei B vollständig; es handelt sich also um einen klaren qualitativen Artunterschied. In F_1 ist die Merkmalsausbildung weit von C entfernt. Etwa 20% der Tiere pendeln überhaupt nicht; der Rest zeigt nur geringe Andeutungen: schwache seitliche Bewegungen des nicht hochgereckten Kopfes. Während die Befunde bei zwei Rückkreuzungen (R_{Ia} und R_{Ib}) für einen monofaktoriellen Erbgang sprechen, zeigen die Ergebnisse bei

F_2 und besonders bei der Rückkreuzung R_{II} (Erwartung Nicht- zu Schwach- zu Stark-Pendlern: 0,19:0,81:1,0, Ergebnis: 0,0:0,63:1,37; $n = 54$, also viel zu viel „Pendler"), daß bei der Vererbung des Merkmals „Vorderkörper pendelt" kompliziertere Verhältnisse herrschen müssen. Exakte Aussagen sind nur mit Hilfe von Zeitlupenaufnahmen an einem größeren Zahlenmaterial möglich.

4. Bei den *Anstreichlauten* hebt das Männchen die Elytren, die die Zirporgane tragen, *vor Balzbeginn* mehrmals lauthaft aus der Ruhelage in die Stridulationsausgangsstellung. Sie sind für B kennzeichnend; bei C ist das Öffnen der Elytren ein einmaliger, stummer Vorgang, dem sofort der Werbegesang folgt. Das Merkmal ist in F_1 unvollständig intermediär ausgeprägt; die meisten Bastarde unterscheiden sich von beiden Eltern: nur einmaliges lauthaftes Anheben der Elytren als Auftakt zum Werbegesang. Wenige Tiere verhalten sich entweder wie B oder wie C; es gibt also eine geringe Transgression der Heterozygoten mit den beiden Homozygotengruppen. In F_2 zeigt sich ein der Erwartung entsprechendes, statistisch gesichertes Herausspalten der elterlichen Merkmale. Auch nach den Ergebnissen bei den drei Rückkreuzungen (R_{II}, R_{Ia}, R_{Ib}) läßt sich die Merkmalsausbildung auf die Wirkung eines Faktorenpaares zurückführen.

Die ausführliche Veröffentlichung erfolgt an anderer Stelle. Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Sachbeihilfe, Herrn Prof. W. Jacobs für die Anregung zu dieser Arbeit.

Zoologisches Institut der Universität, München.

Sibylle von Hörmann.

Eingegangen am 16. Juni 1955.

Besprechungen.

Jaffé, George: Drei Dialoge über Raum, Zeit und Kausalität. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1954. 211 S. DM 9.60.

Dies ist ein gescheites und originelles Buch. Der Gegenstand, die Theorien der modernen Physik und ihre philosophische Bedeutung, ist schon vielfach behandelt worden. Aber die Art seiner Behandlung in diesem Buch folgt keinem der üblichen Schemata.

Man hat gesagt, zu den mächtigsten Leuten gehöre ein witziger Kopf, der imstande sei, seine Witze für sich zu behalten. Faßt man den Begriff des Witzes weit genug, so wird man sagen dürfen, daß der aufmerksame Leser dieses Buches die wohltätige Wirkung dieser Art geistiger Kraft an sich spüren kann. Schon die Anlage des Buches im ganzen ist ein solcher „verschwiegener Witz". Es ist in Dialogform abgefaßt und knüpft ausdrücklich an Berkeleys „Drei Dialoge zwischen Hylas und Philonous" an. Wer jene Dialoge kennt, weiß, daß dort Hylas der Vertreter des gängigen „materialistischen" Realismus der Physik des 17. Jahrhunderts ist. Seinem Namen nach ist er der Mann der Materie. Philonous vertritt die These Berkeleys, daß nur dem sinnlich Gegebenen als solchem Realität zukomme, die in dem berühmten Satz „esse est percepi" gipfelt, und mit der er als einer der Vorläufer Humes, Machs und des modernen Positivismus gelten kann, ebensowohl freilich als einer der Wegbereiter Kants. Ohne nun mit der Wimper zu zucken, läßt der Verf. unserer Dialoge Hylas und Philonous gleichsam die Rollen tauschen. Hylas ist weiterhin der Physiker, aber nun der Physiker unseres Jahrhunderts, Philonous hingegen ist ein kritischer Philosoph etwa neukantischer Prägung. Damit aber ist auf einmal der Physiker derjenige, der die Gedanken Berkeleys in ungeahnter Weise weiterentwickelt, und der Philosoph ist der Konservative geworden, der ihm halb widerwillig und doch wohlmeinend bei seinen Gedankenflügen folgt.

Die drei Dialoge spielen in Abständen von etwa 20 Jahren. Der erste entwickelt den Gedanken der nichteuklidischen Geometrie, der zweite die Relativitätstheorie (vor allem die spezielle), und der dritte diskutiert den Determinismus an Hand der Fehlertheorie, der klassischen Statistik und der Quantentheorie. Die ersten beiden Dialoge sind schon 1931 in erster Auflage erschienen, der dritte ist neu hinzugefügt. In menschlich bewegender Weise klingen zugleich die Zeitschicksale an. Hylas hat nach dem zweiten Dialog aus Deutschland emigrieren müssen und trifft seinen alten Freund nach dem zweiten Weltkrieg wieder.

Es ist nicht möglich, in dieser Besprechung den Gedanken des Verf. im einzelnen zu folgen. Für einen nicht schon aus anderen Quellen mit der heutigen Physik vertrauten Leser mag die Darstellung an vielen Stellen zu abgekürzt sein. Auch einem solchen Leser wird sie aber die Anregung bieten, sich ausführlicher zu informieren. Wer aber die neueren Theorien, sei es auch nur aus guten und ausführlichen populären Darstellungen, kennt, wird die völlig eigenartige Behandlung durch den Verf. als eine große Bereicherung empfinden. Es ist anzuraten, jeden einzelnen der im Dialog hin- und zurückgespielten Gedankenbälle mit aller Sorgfalt zu verfolgen. Physikalisch ist alles vollkommen einwandfrei, und vielfach werden solche Fragen ausführlich gestellt, über die der Physiker zu rasch hinweggeht. Manche Vorurteile werden dabei fallen, so z. B. schon im ersten Dialog die Meinung, die Welt unserer Anschauung sei eo ipso die der euklidischen Geometrie. Durch die Fiktion intelligenter Wesen, die nur einäugig sehen und nicht tasten können, wird die Möglichkeit einer Identifikation des Sehraums mit einem zweidimensionalen geschlossenen sphärischen Raum gezeigt. Natürlich fordert jedes derartige Stück begrifflicher Analyse wieder zur Synthese auf, und gerade der Scharfsinn der gegebenen Analysen läßt den Leser vielfach mit dem Wunsch zurück, nun noch sehr viel mehr von diesen Dingen zu verstehen. Doch ist ja wohl kein besserer Erfolg philosophischen Nachdenkens vorstellbar. Während das Buch ausdrücklich nicht als eine wirkliche Philosophie der modernen Physik zu gelten beansprucht, ist es eine ausgezeichnete Diskussion derjenigen Probleme, mit denen eine solche Philosophie sich befassen müßte.

C. F. v. Weizsäcker (Göttingen).

Ludwig, G.: Die Grundlagen der Quantenmechanik. Bd. 70 der Grundlehren der mathematischen Wissenschaften. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1954. XII, 460 S. u. 52 Abb. DM 49.—; Gzl. DM 52.60.

Der Titel des Werkes kennzeichnet eigentlich nur die erste Hälfte. Ihr folgt — an Umfang etwa gleich — eine Besprechung verschiedener Anwendungen der Quantenmechanik. Der Verfasser hat offenbar das Bedürfnis empfunden, nach der Fertigstellung des Gebäudes es auch mit Leben zu erfüllen. Dabei ist allerdings weniger eine organische Ergänzung entstanden als ein abgeschlossenes zweites Buch über die Theorie der Spektren. Diese Theorie wird, jedenfalls für die Atomspektren, vollständig und bis in Einzelheiten hinein entwickelt. Die gruppentheoretischen Methoden, die im Anhang bereitgestellt werden, finden dabei ausgiebigste Verwendung. Bei den anderen Anwendungen der Quantenmechanik hat sich der Verfasser sehr viel kürzer gefaßt: Instabile Systeme werden gar nicht diskutiert. Ein Kapitel über Stoßprobleme bringt nur das Grundsätzliche. Dieses Kapitel ist insofern bemerkenswert, als es wohl die einzige mathematisch saubere Darstellung der zeitabhängigen Stoßrechnung und ihrer Beziehung zur stationären Rechnung ist, die sich in der Lehrbuchliteratur findet. Der mathematische Apparat erscheint dabei allerdings schwerfällig. — Doch der Kern des Werkes ist sein erster Teil. Hier werden die begrifflichen Grundlagen und die Mathematik der Quantenmechanik entwickelt. Der Aufbau folgt weitgehend dem Vorbild des klassischen Buches von J. v. Neumann. Die wichtigsten Vertiefungen sind enthalten in der „Kritik der Axiome" und dem Paragraphen über die makroskopische Beobachtung, der den Gedanken enthält, daß die Fixierung (Objektivität) der makroskopischen Größen durch das thermodynamische Gleichgewicht bedingt sei. — Wenn das v. Neumannsche Buch für den Physiker nicht leicht zu lesen war, so gilt das für Ludwigs Werk in erhöhtem Maße. Wer aber das Bedürfnis nach einer Darstellung hat, die an jeder Stelle begrifflich und mathematisch völlig sauber ist, und um dieses Wunsches willen bereit zu harter Arbeit ist, der wird nach dem Buche dankbar greifen.

R. Haag (München).

Winchell, Alexander N.: The Optical Properties of Organic Compounds. 2. Aufl. New York, N.Y.: Academic Press Inc. Publishers 1954. 487 S., 153 Abb., 5 Tab. u. 2 Diagr. Geb. $ 12.00.

In der organischen Chemie treten bei der tabellarischen Zusammenstellung der physikalischen Konstanten ähnliche

Probleme auf wie bei der Erfassung des gesamten Stoffgebietes. In den vergangenen Jahren hat dieses Zahlenmaterial derart an Umfang zugenommen, daß zur Ergänzung der großen Tabellenwerke aktuelle Einzeldarstellungen unentbehrlich geworden sind. Ein eindrucksvolles Beispiel für diese Erscheinung ist die Ultrarot-Spektrographie. Es ist daher zu begrüßen, daß von ALEXANDER N. WINCHELL sämtliche bis zum 1. 10. 52 verfügbaren Angaben über Brechungsexponenten und kristallographische Daten fester organischer Verbindungen zusammengestellt wurden. Aus demselben Grunde war es auch angebracht, keine spektroskopischen Daten mit in das Werk aufzunehmen, die man als „*Optical Properties*" nach dem zu weit gefaßten Titel des Buches ebenfalls darin vermuten könnte.

Das Buch, das in seiner 2. Auflage vorliegt, enthält, nach dem BEILSTEIN-*System* geordnet, jetzt die Brechungsexponenten und Angaben über kristallographische Eigenschaften von 2500 Substanzen. Darüber hinaus sind meistens noch weitere Eigenschaften wie Schmelzpunkt, Siedepunkt, Dichte und Farbe mit angeführt. Zur Erläuterung wurden zahlreiche Kristallzeichnungen eingefügt. Die Zusammenstellung umfaßt besonders viele *Pharmazeutika*. Den *Alkaloiden* wurde ein Kapitel von 32 Seiten gewidmet. Hervorzuheben sind ferner Abschnitte über das refraktometrische Verhalten der *Steinkohle, natürlicher und synthetischer Faserstoffe*, der *Cellulose* und der *Azofarbstoffe*. Die Fülle der in dem Buch enthaltenen Angaben ist durch ein Substanzregister, ein Autorenregister, Tabellen und 2 Diagramme leicht zugänglich. Die Diagramme dienen zur Identifizierung von Substanzen mit Hilfe ihrer Brechungsexponenten. Diese wichtige Methode zur schnellen Charakterisierung hat gegenüber der Schmelzpunkt-Bestimmung den Vorteil, daß sie bei den meisten organischen Substanzen 3 Werte ergibt. Analog wie mit der Schmelzpunkttabelle findet man die gesuchte Substanz nach Brechungsexponent, Doppelbrechung und optischem Zeichen hier in einem Diagramm.

Das Buch wird jeden Benutzer, sowohl den an der organischen Kristallographie Interessierten, als auch den analytisch arbeitenden Organiker durch die übersichtliche Gliederung seines Inhaltes für sich gewinnen. In seiner stabilen Ausführung ist es dem Gebrauch in der Handbücherei eines Laboratoriums gewachsen, und man muß wünschen, daß es mit seinem wertvollen Zahlenmaterial die ihm gebührende, häufige Verwendung findet.

BURCHARD FRANCK (Göttingen).

Schultze, Werner: Farbenphotographie und Farbenfilm. Wissenschaftliche Grundlagen und technische Gestaltung. Mit einem Geleitwort von Professor Dr. J. EGGERT. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1953. 318 S., 162 Abb. u. 2 Tafeln. Gzl. DM 48.—.

Die Frage, ob im deutschen Schrifttum ein Bedürfnis für eine übersichtliche Darstellung auf dem Gebiet der Farbenphotographie besteht, muß unbedingt bejaht werden, zumal die Ergebnisse der wissenschaftlichen und technischen Arbeiten, deren Weiterführung vor allem in Deutschland durch den zweiten Weltkrieg jäh unterbrochen wurde, erst in den Nachkriegsjahren der breiten Öffentlichkeit sowohl auf dem Amateur- als auch auf dem Kinefilm-Gebiet zur Verfügung gestellt werden konnten. Für den Verf. eines solchen Buches konnte auch kein Zweifel bestehen, daß nach Vorliegen des als klassisch zu bezeichnenden Werkes von WALL, History of Three Color Photography (1925), das durch FRIEDMAN eine wertvolle Ergänzung bis zum Jahre 1947 erhalten hat, für die beabsichtigte Darstellung von geringerem Umfang eine entsprechend andere Form und Gliederung gesucht werden mußte. Es ist das Verdienst des Verf., diese Aufgabe in glücklicher Weise gelöst zu haben, wofür bei ihm, als langjährigem Mitarbeiter von Professor EGGERT, auf dem Gebiete der Farbenphotographie alle Voraussetzungen gegeben waren. So liegt nun ein Buch vor, das in geschickter Auswahl des umfangreichen Materials über die Entwicklung der Farbenphotographie sowohl dem Sachkundigen eine willkommene Übersicht bietet als auch dem interessierten Nichtfachmann einen vollständigen Einblick in die Farbenphotographie gibt, der ihm gestattet, diesen an Hand zahlreicher Literaturhinweise nach Bedarf zu vertiefen. Dabei ist sowohl für die einzelnen Sachgebiete als auch für die verschiedenen Farbenverfahren der Umfang der Darstellung mit Verständnis für die wissenschaftliche, praktische und historische Bedeutung sachkundig abgewogen worden.

Nach einem „Überblick über die historische Entwicklung und den augenblicklichen Stand der Farbenphotographie", der im Hinblick auf die vorhandene ältere Literatur verhältnismäßig kurz gehalten werden konnte, folgt eine instruktive Darstellung der allgemeinen Grundlagen der farbenphotographischen Verfahren unter eingehender Berücksichtigung der Prinzipien der additiven und subtraktiven Farbenphotographie. Bei der Behandlung der technisch wichtigsten Verfahren nimmt naturgemäß die Beschreibung der subtraktiven Verfahren gegenüber den additiven, entsprechend ihrer augenblicklich praktischen Bedeutung, die wohl auch für die nächste Zukunft bestehenbleiben wird, einen größeren Raum ein. Dabei finden auch der Aufbau der verschiedenen farbenphotographischen Materialien und die chemischen und physikalischen Vorgänge bei der Verarbeitung und der Entstehung des Bildes ausreichend Berücksichtigung. Es fehlt auch nicht an ausführlichen Angaben über einzelne Maßnahmen und Behandlungsbäder, die vor allem dem Praktiker willkommen sein dürften. Die wissenschaftlichen und technischen Probleme der Farbwiedergabe werden vor allem in einem kurzen Abriß der Farbenlehre an Hand von Methoden zur Messung und Bewertung von Farben und an Hand von Maßnahmen zur Farbwiedergabe-Prüfung behandelt, woran sich eine wohlgelungene Darstellung der Theorie der Farbwiedergabe anschließt. Ein ausführliches Kapitel ist auch der „Sensitometrie des Farbenfilmes" vorbehalten, wobei vor allem auf die Empfindlichkeit und Gradation des Gesamtbildes und der einzelnen Teilbilder sowie auf praktische Anwendung der Farbsensitometrie im Umkehrverfahren, Kopierverfahren und Maskenverfahren eingegangen wird. Ausführungen über Konturenschärfe, Tonaufzeichnung und Tonwiedergabe bei Farbenfilmen und Hinweise auf photographische Besonderheiten bei der Aufnahme, wobei insbesondere die Verwendung von Filtern berücksichtigt wird, bei Entwicklung, Kopie und Wiedergabe vervollständigen die Darstellung. Schließlich wird auch auf die Bedeutung der Farbenphotographie für Wissenschaft und Technik und auf die Wechselbeziehungen zwischen Farbphotographie und Kunst hingewiesen.

Zahlreiche Abbildungen und 2 Tafeln mit 3 Originalbildproben nach in der Praxis bewährten Farbverfahren tragen zur Anschaulichkeit des Buches bei, dessen Ausstattung in jeder Hinsicht dem bekannten Grundsatz des Verlages Springer entspricht.

SPERLING (Rodenkirchen).

Zimen, K. E.: Angewandte Radioaktivität. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1952. VIII, 124 S., 45 Abb. u. 1 Tafel. DM 18.80.

Vor allem die stürmische Entwicklung der vielseitigen Anwendung der radioaktiven Isotope sichert jedem auf diesem Gebiet erscheinenden Buch größeres Interesse. Der Vorteil des kleinen Buches ist seine Kürze. In seiner Einführung schreibt Professor OTTO HAHN: „Eine ausführliche Darstellung alles dessen, was über die Anwendungen radioaktiver Atomarten heute schon vorliegt, würde den Rahmen einer zusammenfassenden Übersicht bei weitem überschreiten." So beschränkt sich sein ehemaliger Schüler darauf, dem Leser das prinzipiell Wichtigste in leicht verständlicher Form zu vermitteln. Das erste Kapitel (S. 6—56) beschäftigt sich mit den Grundlagen der natürlichen und der künstlichen Radioaktivität. Im zweiten Kapitel (S. 57—84) werden dann die prinzipiellen Möglichkeiten der Isotopenmethode und zahlreiche Beispiele ihrer Anwendung in der Biologie und Medizin, Chemie und Physik sowie in der Technik und Industrie unter ausführlicher Literaturangabe behandelt. Für die Praxis sehr nützlich sind die Tabellen zur Isotopentechnik im Schlußkapitel (S. 85—111), wobei ich besonders die Angaben und Erläuterungen zu der wichtigen Frage des Strahlenschutzes hervorheben möchte. Das Buch ist aus den Vorlesungen und Übungen des Verf. hervorgegangen und enthält wirklich alles, was der an der Anwendung der radioaktiven Isotope Interessierte als Grundlage braucht. Die verspätete Besprechung des bereits 1952 erschienenen Buches gibt Gelegenheit, nochmals empfehlend auf das bewährte und, wie betont sei, wegen seiner prinzipiellen Einstellung nicht veraltende Werk des Verf. hinzuweisen.

K. PHILIPP (Freiburg i. Br.).

Herausgeber und verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. Ernst Lamla, Göttingen. — Verantwortlich für den Anzeigenteil: Günter Holtz, Berlin W 35, Reichpietschufer 20. — Springer-Verlag, Berlin · Göttingen · Heidelberg. — Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz AG., Würzburg. — Printed in Germany.

Papierchromatographie in der Botanik

Bearbeitet von H. Dörfel, Würzburg, R. Hänsel, München, H. F. Linskens, Köln, B. Prijs, Basel, A. Romeike, Gatersleben, B. D. Sanwal, Zürich, H. Schweppe, Ludwigshafen/Rhein, H. Seiler, Basel, S. P. Sen, Calcutta, Indien, L. Stange, Köln, C. A. Wachtmeister, Stockholm, S. Yamatodani, Osaka, Japan, H. Zähner, Zürich. Herausgegeben von Dr. **H. F. Linskens**, Privatdozent am Botanischen Institut der Universität Köln. Mit 63 Textabbildungen. XII, 253 Seiten. Gr.-8°. 1955. Ganzleinen DM 38.—

Inhaltsübersicht: Einleitung. **Allgemeiner Teil:** Von H. F. Linskens, Köln, Einrichtung eines papierchromatischen Laboratoriums. Techniken. Papiere. Aufbereitung. Trocknungsanlagen und Sprüher. Auftragen und Anreicherung, Fehlerquellen. Dokumentation. Isotopentechnik. Von B. D. Sanwal, Zürich. — **Spezieller Teil:** Anorganische Kationen und Anionen. Von H. Seiler und B. Prijs, Basel. — Kohlenhydrate. Von L. Stange, Köln. — Organische Säuren. Von H. Schweppe, Ludwigshafen/Rhein. Flechtensäuren. Von C. A. Wachtmeister, Stockholm. — Proteine und ihre Bausteine. Von H. Dörfel, Würzburg. — Enzyme. Von H. F. Linskens, Köln. — Nucleinsäuren und ihre Bausteine. Von H. F. Linskens, Köln. — Wirkstoffe. Wachstumsregulatoren und verwandte Stoffe. Von S. P. Sen, Calcutta. Vitamine. Von H. F. Linskens, Köln. — Hemmstoffe. Antibiotica. Von S. Yamatodani, Osaka. — Welketoxine. Von H. Zähner, Zürich. — Pigmente. Strukturgebundene Farbstoffe. Von H. F. Linskens, Köln. — Zellsaftlösliche Pigmente. Von R. Hänsel, München. — Phenole. Von H. F. Linskens, Köln. — Alkaloide. Von A. Romeike, Gatersleben, Kr. Aschersleben. — **Literatur. Sachverzeichnis.**

Lehrbuch der Planzenphysiologie

I. Band, zweiter Teil: **Biochemie und Physiologie der sekundären Pflanzenstoffe.**
Von Dr. **Karl Paech**, Professor an der Universität Tübingen. Mit 18 Abbildungen. IX, 268 Seiten. Gr.-8°. 1950.
DM 24.—; Ganzleinen DM 26.70

Aus den Besprechungen: Es war in mehrfacher Hinsicht verdienstvoll, wenn Paech den Versuch wagte, die „sekundären Pflanzenstoffe" zum Gegenstand einer gedrängten, lehrbuchmäßigen Darstellung zu machen. Viele dieser Verbindungen sind nicht nur für den Botaniker oder den Naturstoffchemiker von Interesse, sondern auch für zahlreiche Disziplinen der angewandten Forschung und für die Praxis selbst ... Paech hat eine umfangreiche Literatur in einer gedrängten und zugleich inhaltsvollen, übersichtlichen und angenehm lesbaren Darstellung zusammengefaßt. Experimentelle Tatsachen und hypothetische Interpretationen sind auch für den weniger geschulten Leser überall klar unterscheidbar. Nicht nur Biologen und Chemiker werden das Werk mit großem Gewinn lesen; auch Pharmazeuten, welche ihre pharmakognostischen Kenntnisse in ein biochemisches System der Pflanzenstoffe einzubauen wünschen, werden daraus großen Nutzen ziehen. Wir haben dem Verf. herzlich zu danken, daß er sich von den seinem Unternehmen notwendigerweise inhärenten Schwierigkeiten nicht zurückschrecken ließ. Er hat sich um eine sehr fühlbare Lücke in unserem Schrifttum angenommen und ein Werk geschaffen, dem weiteste Verbreitung zu wünschen ist. *„Die Naturwissenschaften"*

II. und III. Band: **Entwicklungs- und Bewegungsphysiologie der Pflanze.**
Von Dr. **Erwin Bünning**, o. Professor an der Universität Tübingen. Dritte Auflage. Mit 479 Abbildungen. XII, 539 Seiten. Gr.-8°. 1953. DM 49,60; Ganzleinen DM 54,60

Aus den Besprechungen: ... Das Bünningsche Lehrbuch ist für alle, die auf den behandelten Gebieten forschend oder lehrend tätig sind, ein unentbehrliches Hilfsmittel geworden, viel mehr noch für die reiferen Studierenden. Es ist zu wünschen, daß es auch in den Kreisen der Praktiker, der angewandten Biologen und der Pflanzenzüchter die Beachtung findet, die es verdient. *„Zeitschrift für Pflanzenzüchtung"*

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

Moderne Methoden der Pflanzenanalyse

Herausgegeben von K. Paech, Tübingen, und M. V. Tracey, Rothamsted. In 4 Bänden. Jeder Band ist einzeln käuflich.

Modern Methods of Plant Analysis

Edited by K. Paech, Tübingen, and M. V. Tracey, Rothamsted. In 4 Volumes. Each volume is available separately.

Mit dem nachstehend aufgeführten ersten Band wird im Herbst 1955 das Werk abgeschlossen vorliegen.

Erster Band: Mit etwa 193 Abbildungen. Etwa 520 Seiten. Gr.-8°. 1955.

Bei Vorausbestellung gültig bis zum Erscheinen Ganzleinen DM 86.40

Endgültiger Ladenpreis nach Erscheinen Ganzleinen DM 108.—

Da nach Erscheinen des ersten Bandes das vierbändige Werk komplett vorliegt, erlischt der Subskriptionspreis. Bis zu diesem Termin können die vier Bände des Gesamtwerkes noch zu dem **Subskriptionspreis von DM 400.80**

statt zum endgültigen Ladenpreis von DM 501.— bezogen werden. Die Bände sind weiterhin auch einzeln käuflich.

Inhaltsübersicht: Allgemeine Maßnahmen und Bestimmungen bei der Aufarbeitung von Pflanzenmaterial. Von Prof. Dr. K. Paech, Botanisches Institut der Universität Tübingen. — General Methods for Separation: a) Making and Handling Extracts. By Dr. N. W. Pirie, F.R.S., Rothamsted Experimental Station, Harpenden, Herts., Great Britain. — b) Electrical-Transport Methods. By Dr. R. L. M. Synge, F.R.S., The Rowett Institute, Bucksburn, Aberdeenshire, Great Britain. — Multiplikative Verteilung. Von Dr. E. Hecker, Max-Planck-Institut für Biochemie, Tübingen. — Die chromatographische Analyse in Säulen. Von Dr. G. Braunitzer, Max-Planck-Institut für Virusforschung, Tübingen. — Papierchromatographie. Von Prof. Dr. H. Hellmann, Chemisches Institut der Universität Tübingen. — Colorimetric, Absorptimetric and Fluorimetric Methods. By Dr. J. Glover, Biochemistry Department, The University of Liverpool, Great Britain. — Refraktometrie und Interferometrie. Von Prof. Dr. G. Kortüm und Dr. M. Kortüm-Seiler, Physikalisch-chemisches Institut der Universität Tübingen. — Polarimetrie. Von Prof. Dr. G. Kortüm und Dr. M. Kortüm-Seiler, Physikalisch-chemisches Institut der Universität Tübingen. — Nephelometrie. Von Prof. Dr. G. Kortüm und Dr. M. Kortüm-Seiler, Physikalisch-chemisches Institut der Universität Tübingen. — Principles of Biological Assay. By Dr. M. J. R. Healy, Rothamsted Experimental Station, Harpenden, Herts., Great Britain. — Methods Involving Labelled Atoms. By Dr. J. Glover, Biochemistry Department, The University, Liverpool, Great Britain. — Estimation of pH Values. (Living Tissues and Saps.) Von Prof. J. Small, Malona/Belfast, Great Britain. — Oxidation-Reduction Potentials. By Dr. R. Hill, F.R.S., Biochemistry Department, Cambridge, Great Britain. — Gasometric Analysis in Plant Investigation. By Dr. R. H. Kenten, B.Sc., Rothamsted Experimental Station, Harpenden, Herts, Great Britain. — Cytochemical Methods. By Dr. F. R. Whatley, Department of Plant Nutrition, University of California, Berkeley, Calif., USA. — Mineral Components and Ash Analysis. By Dr. E. C. Humphries, Rothamsted Experimental Station, Harpenden, Herts., Great Britain. — Sachverzeichnis (deutsch—englisch). — Subject-Index (English—German).

Im Sommer 1955 wird erscheinen:

Vierter Band: Mit 82 Abbildungen. Etwa 785 Seiten. Gr.-8°. 1955.

Vorbestellpreis gültig bis zum Erscheinen Ganzleinen DM 116.—

Endgültiger Ladenpreis nach Erscheinen Ganzleinen DM 145.—

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

Dieses Heft enthält je eine Beilage des Springer-Verlages, Berlin-Göttingen-Heidelberg, und des Springer-Verlages, Wien.